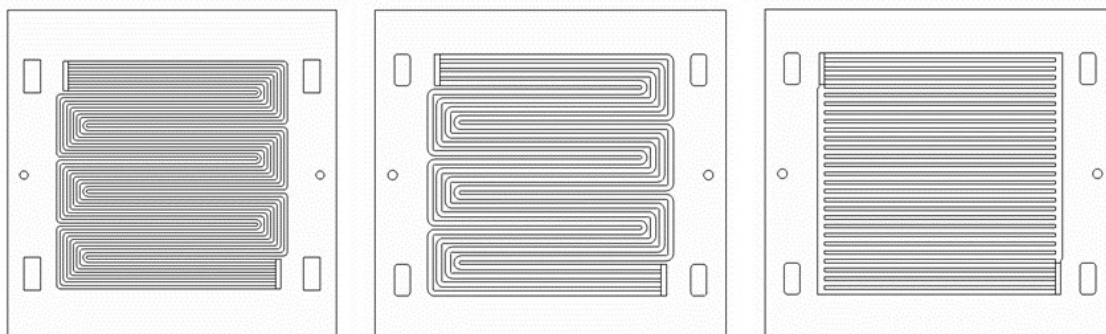


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE  
DOTTORATO DI RICERCA IN  
TECNOLOGIE CHIMICHE ED ENERGETICHE



# **ANALISI TEORICA E SPERIMENTALE DI SISTEMI DI GENERAZIONE ELETTRICA BASATI SU CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE AD ALTA TEMPERATURA**

**Dott. Nicola ZULIANI**



## **COMMISSIONE**

Prof. Giuseppe SPAZZAFUMO	REVISORE
Prof. Gianfranco DI GIUSEPPE	REVISORE
Prof. Alessandro TROVARELLI	COMMISSARIO
Prof. Albin PINTAR	COMMISSARIO
Dr. Antonino Salvatore ARICO'	COMMISSARIO
Prof. Rodolfo TACCANI	SUPERVISORE
Prof. Alfredo SOLDATI	COORDINATORE DI DOTTORATO

Indirizzo Autore

Nicola Zuliani

Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale

Università degli Studi di Trieste

Via A. Valerio 10

34127 – Trieste Italia

Tel. +39 040 558 3051

Fax. +39 040 558 3812

E-mail: [nzuliani@units.it](mailto:nzuliani@units.it)

Indirizzo della Sede Amministrativa del Dottorato

Dipartimento di Ingegneria Elettrica

Gestionale e Meccanica

Università degli Studi di Udine

Via delle Scienze, 106

33100 Udine Italia

tel. +39 040 558 3051

fax. +39 040 558 3812

web: <http://www.diegm.uniud.it>

---

# Indice

Indice.....	3
Indice delle figure .....	6
Indice delle tabelle .....	10
Introduzione .....	11
1 Celle a combustibile polimeriche: applicazioni e introduzione alle celle HTPEM.....	16
1.1. Analisi di mercato.....	17
1.2. La micro cogenerazione con le celle a combustibile polimeriche.....	19
1.2.1. Ostacoli alla commercializzazione su larga scala .....	22
1.3. Celle a combustibile polimeriche HTPEM.....	24
1.3.1. Vantaggi delle celle a combustibile HTPEM.....	25
1.3.2. Limitazioni delle celle a combustibile HTPEM.....	26
1.4. Produzione d'idrogeno tramite lo <i>steam reforming</i> .....	29
1.4.1. Purificazione dal CO – <i>Water Gas Shift Reaction</i> .....	31
2 Simulazione di processo di un impianto di micro generazione elettrica alimentato a gas naturale e costituito da celle polimeriche HTPEM .....	33
2.1. Stato dell'arte.....	34
2.2. Descrizione dell'impianto di riferimento .....	35
2.2.1. Unità di conversione del combustibile .....	36
2.2.2. Stack di celle a combustibile HTPEM .....	39
2.2.3. Sistema di alimentazione e controllo .....	40
2.3. Modellizzazione dell'unità di conversione del combustibile .....	40
2.3.1. Ipotesi .....	40
2.3.2. Validazione del modello dell'unità di conversione.....	44
2.4. Modellizzazione della cella a combustibile.....	46
2.4.1. Obiettivi.....	46
2.4.2. Stato dell'arte .....	47

## Sommario

2.4.3.	Ipotesi .....	47
2.4.4.	Validazione del modello della cella .....	53
2.5.	Modellizzazione dell'impianto di alimentazione e controllo .....	54
3	Analisi energetica.....	57
3.1.	Espressione dell'efficienza elettrica del sistema .....	58
3.2.	Definizione della condizione di carico nominale .....	60
3.3.	Efficienza dell'unità di conversione.....	61
3.4.	Efficienza della cella a combustibile .....	61
3.5.	Efficienza elettrica del sistema .....	62
3.6.	Efficienza termica del sistema.....	62
3.7.	Potenza assorbita ed efficienza del sistema di alimentazione e controllo .....	63
3.8.	Considerazioni sui risultati ottenuti.....	64
4	Caratterizzazione sperimentale di una cella polimerica HTPEM .....	68
4.1.	Stato dell'arte e obiettivi .....	69
4.2.	Architettura della cella .....	70
4.3.	Banco prova.....	71
4.4.	Metodologia.....	73
4.5.	Test con idrogeno .....	75
4.6.	Test con miscela .....	76
4.6.1.	Effetto del contenuto di monossido di carbonio .....	76
4.6.2.	Effetto della temperatura.....	78
4.6.3.	Prestazioni della cella alimentata con miscela proveniente da <i>steam reforming</i> di gas naturale. ....	80
4.7.	Osservazioni sui risultati ottenuti .....	80
5	Analisi sperimentale e teorica di un impianto di generazione elettrica alimentato a GPL.....	81
5.1.	Stato dell'arte e obiettivi .....	82
5.2.	Descrizione dell'impianto .....	84
5.3.	Banco prova.....	84

## Sommario

---

5.4. Metodologia.....	85
5.5. Analisi del transitorio di accensione.....	86
5.6. Analisi del funzionamento in condizioni stazionare .....	88
5.6.1. Influenza del rapporto s/c sul contenuto di CO del gas reformato 88	
5.6.2. Prestazioni della cella a combustibile .....	89
5.7. Valutazione dell'efficienza del sistema.....	90
5.7.1. Effetto dello <i>steam to carbon ratio</i> sull'efficienza .....	92
5.7.2. Effetto della temperatura operativa della cella sulla potenza generata e sull'efficienza.....	93
5.8. Discussione dei risultati.....	94
Conclusioni .....	95
Acronimi .....	97
Simbologia .....	99
Bibliografia .....	100

## Indice delle figure

Figura 1. Celle a combustibile commercializzate nell'anno 2010: (a) tipologie di celle più commercializzate in assoluto, (b) potenza installata in funzione della tipologia.....	17
Figura 2. Distribuzione, in funzione del tipo di applicazione, del numero di <i>stacks</i> basati su celle polimeriche e installati nel mondo nell'anno 2008.....	18
Figura 3. Logo promozionale del progetto ENE FARM.....	19
Figura 4. Analisi previsionale dei costi di produzione dei sistemi ENE FARM. ....	23
Figura 5. Esempio di membrana polimerica HTPEM.....	24
Figura 6. Esempio di Stack HTPEM da 1 kW <sub>el</sub> . ....	24
Figura 7. Confronto, in termini di prestazioni, tra una cella a combustibile basata su membrana al Nafion e una cella basata su membrana PBI/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> operante a temperature differenti. ....	27
Figura 8. <i>Steam reforming</i> di metano. Effetto della temperatura sulle frazioni molari dei diversi composti contenuti nel <i>syngas</i> e sul rapporto di conversione. Pressione = 1 bar; S/C = 1.....	30
Figura 9. Effetto del rapporto S/C sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di SR. Pressione 1 bar; Temperatura: 600 °C (---), 700 °C (— · — · —), 800 °C (——). ....	31
Figura 10. Variazione della costante di equilibrio della reazione di <i>shift</i> in funzione della temperatura.....	32
Figura 11. Schematizzazione dell'impianto di riferimento. ....	35
Figura 12. Schematizzazione dell'unità di conversione. SRR - Reattore di <i>steam reforming</i> ; WGSR - Reattore di <i>Water Gas Shift</i> .....	36
Figura 13. Schematizzazione dell'andamento dei flussi termici e di massa all'interno dell'unità di conversione.....	37

## Indice delle figure

Figura 14. Fase di assemblaggio di una singola cella a combustibile polimerica ad alta temperatura realizzata presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste.....	39
Figura 15. <i>Flowsheet</i> di Aspen Plus realizzato per simulare l'impianto.....	42
Figura 16. Curva di polarizzazione di una cella a combustibile generica. Indicazione delle regioni in cui sono predominanti le perdite: (I) di attivazione, (II) ohmiche, (III) di concentrazione e (IV) di <i>crossover</i> . La regione (V) rappresenta le perdite rispetto alla tensione associata al contenuto termico del combustibile.....	48
Figura 17. Confronto tra i valori previsti dal modello della cella e i dati sperimentali. Temperatura della cella 160 °C. ....	53
Figura 18. Caduta di pressione tipica per uno <i>stack</i> di celle a combustibile dalla potenza di 1 kW <sub>el</sub> . Curve caratteristiche del ventilatore d'aria centrifugo.....	54
Figura 19. Ventilatore del bruciatore: rilievo della curva della potenza assorbita in funzione della portata d'aria. ....	55
Figura 20. Caduta di pressione assunta per il circuito di raffreddamento dello <i>stack</i> . Curve caratteristiche del ventilatore d'aria centrifugo scelto. ....	56
Figura 21. Schematizzazione dei flussi di massa e di energia considerati nel sistema.....	58
Figura 22. Efficienza elettrica e termica del sistema ed efficienza della cella a combustibile ai carichi considerati.....	62
Figura 23. Consumi degli ausiliari ed efficienza dell'impianto ausiliario ai carichi considerati .....	63
Figura 24. Contributo, in termini di potenza assorbita, di ogni componente dell'impianto di alimentazione e controllo sulla potenza assorbita totale dell'impianto stesso.....	64
Figura 25. Schematizzazione della cella utilizzata per il rilievo delle prestazioni: (a) MEA, (b) piatti monopolari (c) collettore di corrente, (d) piastre terminali. ....	70

## Indice delle figure

Figura 26. Schematizzazione del banco prova utilizzato per la caratterizzazione sperimentale della cella.....	71
Figura 27. Schermata del software realizzato per l'acquisizione dati e controllo.....	73
Figura 28. Andamento della tensione della cella durante il periodo di condizionamento della MEA. Corrente erogata 10 A. Temperatura 160 °C....	74
Figura 29. Curve di polarizzazione misurata sulla cella sperimentale: confronto con curva di polarizzazione del produttore della membrana. Temperatura 160 °C. Combustibile idrogeno.....	75
Figura 30. Effetto della temperatura di funzionamento sulle prestazioni della cella. Combustibile idrogeno. ....	76
Figura 31. Effetto della concentrazione del CO sulle prestazioni della cella. Temperatura 160 °C. Combustibili: idrogeno, Mix #1, Mix #2, Mix #3, Mix #4.....	77
Figura 32. Densità di potenza erogata dalla cella alla tensione di 0.6 V e 0.5 V. Temperatura 160 °C. Combustibili: idrogeno, Mix #1, Mix #2, Mix #3, Mix #4.....	77
Figura 33. Effetto della temperatura sulle prestazioni della cella. Combustibile Mix #1.....	79
Figura 34. Confronto tra le prestazioni rilevate alimentando la cella con la miscela #5 e #1. Temperatura operativa: 160 °C .....	79
Figura 35. Schematizzazione dell'impianto sperimentale .....	83
Figura 36. <i>Screen capture</i> dell'interfaccia realizzata per il controllo e l'acquisizione dati dell'impianto. Scheda relativa all'unità di conversione. ....	85
Figura 37. Transitorio di accensione dell'unità di conversione del combustibile. Andamento della temperatura del bruciatore, dello SRR e del WGSR. Potenza termica al bruciatore 2.7 kW <sub>th</sub> .....	87
Figura 38. Variazione del contenuto di CO nel reformato e andamento della temperatura nello SRR dopo l'immissione dei reagenti nell'unità di conversione del combustibile.....	87



## Indice delle figure

---

Figura 39. Concentrazione di CO nel reformato secco a diverse portate d'acqua.....	89
Figura 40. Curve di polarizzazione misurate operando l'unità di conversione del combustibile per rapporti $S/C=2.8$ , $S/C=3.3$ ; $S/C=3.5$ . Temperatura cella: $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	90
Figura 41. Influenza del rapporto $S/C$ sulla composizione del reformato e sull'efficienza elettrica dell'impianto. $S/C=2.8$ , $S/C=3.3$ , $S/C=3.5$ .....	92
Figura 42. Potenza elettrica fornita dal sistema ed efficienza elettrica ottenute a temperature della cella differenti. ....	93

---

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Caratteristiche del sistema ENE FARM sviluppato dalla Panasonic. Confronto tra sistema 2009 e sistema 2011. Fonte [6].	20
Tabella 2. Caratteristiche tecniche del sistema denominato Gamma 1.0 sviluppato dalla Baxi Innotech [9].	22
Tabella 3. Stato attuale e obiettivi di sviluppo per il 2015 della tecnologia micro CHP a celle a combustibile polimeriche commercializzata in Giappone [10].	23
Tabella 4. Caratteristiche dell'unità di conversione del combustibile [36].	38
Tabella 5. Elementi costituenti il <i>flowsheet</i> dell'impianto: descrizione della loro funzione e corrispondente modulo di Aspen Plus utilizzato. Riferimento alla Figura 15.	43
Tabella 6. Composizione del gas in uscita dai reattori SRR e WGSR. Confronto con la composizione dichiarata dal produttore dell'unità di riferimento[36].	45
Tabella 7. Valori dei fattori pre-esponenziali $A_{k_{xy}}$ , $A_{b_{uv}}$ e delle energie di attivazione $E_{k_{xy}}$ , $E_{b_{uv}}$ nelle equazioni (21) e (22).	51
Tabella 8. Espressioni e costanti utilizzate nell'equazione (20).	52
Tabella 9. Parametri della simulazione definiti dall'utente nella condizione di carico nominale.	60
Tabella 10. Taglia e valori di efficienza elettrica e termica di alcuni sistemi micro-cogenerativi basati su celle a combustibile LTPEM presenti in commercio.	66
Tabella 11. Caratteristiche dei moduli utilizzati nel sistema di acquisizione dati e controllo.	72
Tabella 12. Composizione delle miscele utilizzate per la caratterizzazione.	74
Tabella 13. Condizioni operative considerate nella simulazione di processo.	91

---

# Introduzione

Le celle a combustibile hanno a lungo alimentato l'aspettativa di rappresentare il sostituto ideale delle attuali tecnologie di produzione elettrica nell'ottica di introdurre sistemi di conversione ad alta efficienza e ridurre le emissioni inquinanti. Con le celle a combustibile è possibile, infatti, realizzare dei generatori elettrici con elevate efficienze e impatto ambientale locale bassissimo o nullo anche per sistemi di bassa potenza. Tra le diverse tipologie, le celle a combustibile polimeriche sono quelle potenzialmente più vicine alla commercializzazione su larga scala poiché caratterizzate dalle seguenti proprietà:

- elevata potenza specifica e densità di energia;
- ridotti tempi di avviamento;
- semplicità costruttiva;
- bassa temperatura di funzionamento;
- assenza di problemi di corrosione delle celle a elettrolita liquido.

Tuttavia, la diffusione di generatori elettrici basati su celle a combustibile polimeriche è ancora limitata da diversi fattori tra cui, in particolare:

- la necessità di utilizzare idrogeno come combustibile;
- i costi di produzione;
- la vita operativa degli impianti.

Il problema della necessità di utilizzare idrogeno può essere superato se la cella viene predisposta all'utilizzo di altri combustibili come, per esempio, il gas naturale, prevedendo l'impiego di un sistema di trattamento del combustibile in modo da produrre una miscela di gas idonea ricca di idrogeno. Tuttavia, la normale presenza di monossido di carbonio in queste miscele può compromettere sensibilmente l'attività dei catalizzatori tipicamente usati nelle celle pregiudicando anche in modo sensibile le prestazioni dei generatori. La sensibilità alla presenza di CO può essere ridotta aumentando la temperatura di funzionamento delle celle e, per questo motivo, uno degli obiettivi nella ricerca di nuovi materiali per lo sviluppo degli elettroliti è stato quello di garantire buone caratteristiche meccaniche e buone caratteristiche di conducibilità ionica a temperature sempre più elevate.

## Introduzione

---

Solo negli ultimi anni, però, sono state sviluppate delle membrane costituite da polimeri capaci di sopportare temperature elevate e, allo stesso tempo, di garantire un'elevata conduttività protonica. Queste tipologie di membrane normalmente producono energia elettrica in un intervallo di temperatura compreso tra i 100 °C e i 200 °C e sono chiamate celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (*High Temperature PEM Fuel Cells*, HTPEM) per distinguerle dalle più comuni e diffuse celle polimeriche basate su membrana al Nafion operanti a temperature inferiori ai 100 °C (*Low Temperature PEM Fuel Cells*, LTPEM). Tra le diverse tipologie di membrane HTPEM realizzate, quelle costituite da polibenzimidazolo e acido fosforico sembrano garantire le prestazioni migliori. Le celle HTPEM basate su questo tipo di membrane, infatti, tollerano contenuti di CO sensibilmente superiori alle LTPEM, non richiedono di essere umidificate e, per questo, consentono di essere alimentate con combustibili tradizionali prevedendo sistemi di trattamento del combustibile relativamente semplici. L'utilizzo delle celle HTPEM prospetta, quindi, dei benefici considerevoli tra cui:

- l'indipendenza dall'utilizzo d'idrogeno puro;
- la riduzione dei costi dell'impianto;
- l'aumento della vita operativa dell'impianto.

Lo sviluppo delle celle HTPEM è relativamente recente e negli ultimi anni si è osservato un continuo incremento sia di articoli scientifici che di brevetti internazionali. Nonostante ciò, soprattutto nell'ambito dell'integrazione generatore elettrochimico (*stack*) - sistema di conversione del combustibile, sono ancora molti gli studi che devono essere affrontati per verificare e validare le reali potenzialità di questi sistemi.

L'obiettivo della ricerca in cui s'inserisce questa tesi è di approfondire lo studio dei generatori elettrici basati su celle a combustibile HTPEM con particolare riferimento agli impianti di micro generazione ad alta efficienza. Nella tesi viene affrontato lo studio teorico e viene condotta la caratterizzazione sperimentale di alcuni sistemi con la finalità di analizzare l'efficienza energetica degli impianti in relazione a diverse scelte nella configurazione degli stessi e a diverse strategie di controllo.

La tesi è suddivisa in due parti. Nella prima parte viene descritto un modello di simulazione di processo di un generatore elettrico alimentato a gas naturale. Nella seconda parte sono presentati i risultati ottenuti dall'attività sperimentale svolta presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale

dell'Università degli Studi di Trieste. Di seguito la struttura della tesi è descritta in dettaglio.

## **Parte I - Analisi Teorica**

**Capitolo 1. Celle a combustibile polimeriche: applicazioni e introduzione alle celle HTPEM.** In questo capitolo viene descritto lo stato dell'arte delle applicazioni basate su celle a combustibile polimeriche. In particolare viene presentata una breve analisi di mercato dei sistemi di micro cogenerazione. Sono poi introdotte le celle a combustibile HTPEM evidenziandone vantaggi e svantaggi rispetto alle celle polimeriche tradizionali a bassa temperatura. Viene quindi descritto il processo di conversione d'idrocarburi in idrogeno mediante *steam reforming*.

**Capitolo 2. Simulazione di processo di un impianto di micro generazione elettrica alimentato a gas naturale e costituito da celle polimeriche HTPEM.** In questo capitolo si descrive il modello di simulazione ideato al fine di prevedere le prestazioni di un impianto per la produzione di energia elettrica della taglia di 1 kW. L'impianto è costituito da un sistema di conversione del combustibile basato sullo steam reforming e da uno stack di celle HTPEM. Il modello di simulazione permette di studiare gli aspetti inerenti al rendimento elettrico e termico del sistema..

**Capitolo 3. Analisi energetica.** In questo capitolo il modello di simulazione di processo è utilizzato per compiere un'analisi energetica del sistema. In particolare viene proposta un'equazione che consente di valutare il contributo sull'efficienza dei principali componenti del sistema. Sono quindi presentati i valori dell'efficienza elettrica e termica calcolati in tre diversi punti di funzionamento: carico nominale; 75% del carico; 50% del carico. Alla fine del capitolo le prestazioni del sistema sono confrontate con le prestazioni dei corrispettivi sistemi basati su tecnologie tradizionali e su celle a combustibile polimeriche a bassa temperatura.

## **Parte II – Analisi Sperimentale**

**Capitolo 4. Caratterizzazione sperimentale di una cella polimerica HTPEM.** Caratterizzazione sperimentale di una cella polimerica. Questo capitolo descrive la caratterizzazione sperimentale di una cella a combustibile polimerica ad alta temperatura realizzata presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste. Le prestazioni della cella sono state misurate a diverse temperature operative e con

alimentando la cella con combustibili differenti. I dati raccolti sono stati utilizzati per validare il modello di simulazione descritto nel paragrafo 2.4 e permettono di determinare la miglior condizione cui operare la cella.

**Capitolo 5. Analisi sperimentale e teorica di un impianto di generazione elettrica alimentato a GPL.** In questo capitolo viene descritta l'analisi sperimentale di un impianto alimentato a GPL e costituito da un'unità di conversione del combustibile basata sullo steam reforming e una singola cella HTPEM. L'analisi è suddivisa in tre parti: nella prima parte viene analizzato il transitorio di avviamento del sistema, nella seconda parte viene analizzato il funzionamento del sistema in condizioni stazionarie, nella terza parte viene valutata l'efficienza elettrica con l'ausilio del modello di simulazione precedentemente descritto.

**Capitolo 6. Conclusioni.** I risultati ottenuti sono discussi criticamente evidenziando potenzialità e criticità dei sistemi elettrici basati su celle HTPEM.

# PARTE I

---

## Analisi Teorica

# 1

## **CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE: APPLICAZIONI E INTRODUZIONE ALLE CELLE HTPEM**

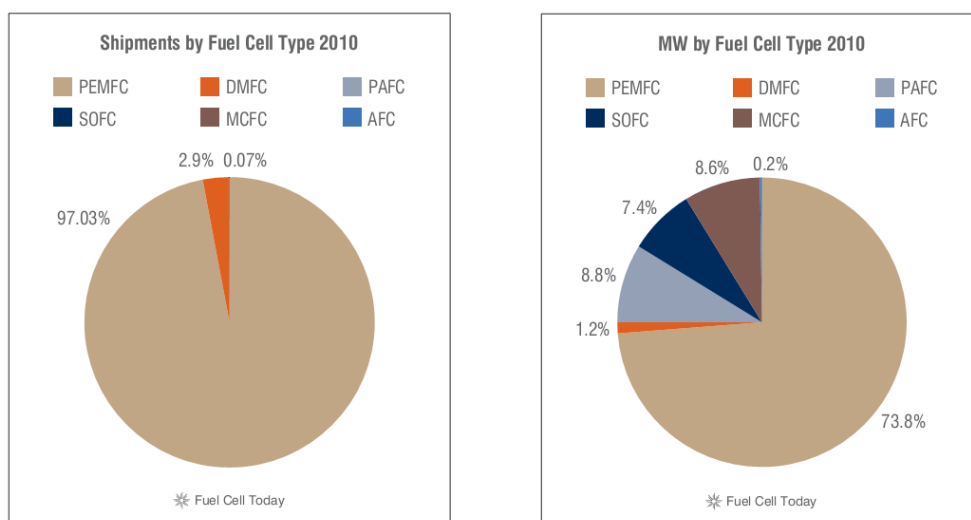
In questo capitolo viene descritto lo stato dell'arte delle applicazioni basate su celle a combustibile polimeriche. In particolare viene presentata una breve analisi di mercato dei sistemi di micro cogenerazione. Sono poi introdotte le celle a combustibile HTPEM evidenziandone vantaggi e svantaggi rispetto alle celle polimeriche tradizionali a bassa temperatura. Viene quindi descritto il processo di conversione d'idrocarburi in idrogeno mediante *steam reforming*.



## 1.1. ANALISI DI MERCATO

Sebbene la diffusione dei generatori elettrici a celle a combustibile sia tuttora relativamente modesta, le ingenti risorse investite nella ricerca hanno avuto come conseguenza la creazione di un mercato di nicchia in cui i prodotti realizzati sono commercializzati sia nell'ambito di progetti di ricerca specifici sia per applicazioni mirate. L'analisi di questo mercato permette di determinare le tipologie di celle più diffuse e le applicazioni in cui le celle sono maggiormente impiegate. E' possibile distinguere le seguenti tipologie di celle:

- Celle a Combustibile Alcaline - AFCs (Alkaline Fuel Cells);
- Celle a Combustibile ad Elettrolita Polimerico - PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells);
- Celle a Combustibile a Metanolo – DMFCs (Direct Methanol Fuel Cells);
- Celle a Combustibile ad Acido Fosforico - PAFCs (Phosphoric Acid Fuel Cells);
- Celle a Combustibile a Carbonati Fusi - MCFCs (Molten Carbonate Fuel Cells);
- Celle a Combustibile ad Ossidi Solidi - SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells).



**Figura 1. Celle a combustibile commercializzate nell'anno 2010: (a) tipologie di celle più commercializzate in assoluto, (b) potenza installata in funzione della tipologia.**

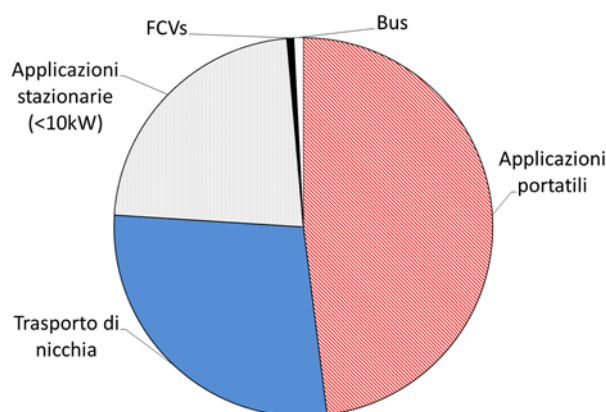
### Celle a combustibile polimeriche

I grafici di Figura 1 indicano, in termini percentuali, il numero di celle a combustibile commercializzate nell'anno 2010. In particolare, il grafico di Figura 1 (a) mostra, in termini percentuali, le tipologie di celle più commercializzate in assoluto, mentre il grafico Figura 1 (b) mostra la percentuale della potenza installata in funzione della tipologia di cella. E' interessante osservare che, in entrambi i casi, le celle a combustibile polimeriche sono le più diffuse. Il successo delle celle PEM è riconducibile alle loro caratteristiche:

- elevata potenza specifica e densità di energia;
- ridotti tempi di avviamento;
- semplicità costruttiva;
- bassa temperatura di funzionamento;
- assenza di problemi di corrosione delle celle a elettrolita liquido.

Queste caratteristiche rendono le celle PEM adatte a essere utilizzate in un ampio ventaglio di applicazioni:

- applicazioni nell'ambito dei trasporti – potenze elettriche comprese tra 20 e 250 kW;
- applicazioni portatili – potenze elettriche comprese tra 5 e 500 W.
- applicazione per la generazione stazionaria sia in ambito domestico che industriale – potenze elettriche comprese 0.7 kW e 2 MW;



**Figura 2. Distribuzione, in funzione del tipo di applicazione, del numero di *stacks* basati su celle polimeriche e installati nel mondo nell'anno 2008.**

## Celle a combustibile polimeriche

In Figura 2 l'area del cerchio rappresenta il totale delle applicazioni basate su celle PEM e installate nel mondo nell'anno 2008 [2]. E' evidente che le applicazioni portatili sono le più diffuse, seguite dalle applicazioni nell'ambito dei trasporti di nicchia (carrelli elevatori, bici elettriche, etc.) e dalle applicazioni stazionarie in ambito domestico (taglia inferiore ai 10 kW<sub>el</sub>). Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura, considerate nell'ambito di questa tesi, per le loro qualità intrinseche (vedi paragrafo 1.3), si prestano a essere utilizzate in applicazioni di tipo stazionario di piccola taglia. Per questo motivo, nel prossimo paragrafo l'attenzione è rivolta allo stato dell'arte dei sistemi di micro cogenerazione. Lo stato dell'arte delle celle polimeriche nell'ambito dei trasporti è ampiamente discusso in [3], mentre nell'ambito delle applicazioni portatili è possibile trovare informazioni aggiornate in [2].

### 1.2. LA MICRO COGENERAZIONE CON LE CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE.

Le celle a PEM sono particolarmente adatte ad essere utilizzate nel campo della generazione stazionaria di energia elettrica in ambito domestico in quanto garantiscono efficienze elevate anche per impianti di piccola taglia. Il Giappone può essere considerato la nazione di riferimento nell'ambito dello sviluppo di questo tipo di sistemi:



**Figura 3. Logo promozionale del progetto ENE FARM.**

### Celle a combustibile polimeriche

è qui infatti che si trova il maggior numero di unità installate [7]. La diffusione di questi sistemi è associata al progetto ENE FARM [4]. ENE FARM è un progetto costituito da un consorzio di più aziende (vedi Figura 3, [4]), nato nel 2008 con lo scopo di avviare alla commercializzazione i sistemi micro CHP domestici a celle a combustibile. Sebbene inizialmente coinvolgesse 5 importanti aziende internazionali, attualmente solo tre di esse continuano il programma di sviluppo dei sistemi micro CHP: Sanyo, Panasonic e Toshiba. I rispettivi tre sistemi commercializzati sono distribuiti tramite le principali aziende di fornitura di gas giapponesi: Tokyo Gas, Osaka Gas and JX Nippon Oil. Il nome ENE FARM individua anche la classe di sistemi micro CHP: essi sono caratterizzati da una potenza elettrica pari a circa 1 kW e costituiti da un'unità di trattamento del combustibile alimentata a gas naturale, GPL o cherosene, da uno *stack* di celle a combustibile polimeriche e da un boiler ausiliario. Nel 2009 il prezzo di vendita del sistema era di 3.2-3.4 milioni di Yen (~31520 - 33490 €) [5]. Il prezzo al consumatore veniva tuttavia ridotto grazie ai sussidi governativi pari a circa il 50% del costo capitale dell'impianto. Attualmente (2011), la Panasonic ha introdotto l'ultimo sviluppo del sistema da loro commercializzato.

**Tabella 1. Caratteristiche del sistema ENE FARM sviluppato dalla Panasonic. Confronto tra sistema 2009 e sistema 2011. Fonte [6].**

<b>Modello</b>	<b>Maggio 2009</b>	<b>Aprile 2011</b>
<b>Potenza elettrica</b>	300 – 1 kW	250 – 750 W
<b>Efficienza elettrica</b>	37% LHV	40% LHV
<b>Efficienza termica</b>	52% LHV	50% LHV
<b>Capacità serbatoio acqua</b>	200 litri	200 litri
<b>Dimensioni unità cella a combustibile</b>	0.8x0.8x0.4m	1.8x0.3x0.5m
<b>Dimensioni unità acqua calda</b>	1.8x0.7x0.5m	1.8x0.7x0.5m
<b>Peso unità cella a combustibile</b>	125	100 kg
<b>Peso unità acqua calda</b>	125	125 kg
<b>Superficie occupata in pianta</b>	circa 3.9 m <sup>2</sup>	circa 2 m <sup>2</sup>
<b>Supporto manutentivo</b>	40000 ore	10 anni

### Celle a combustibile polimeriche

---

Esso si distingue per le prestazioni, le quali concorrono a rappresentare lo stato dell'arte dei sistemi commerciali micro CHP basati su celle PEM. La Tabella 1 mostra le caratteristiche di questo sistema e quelle dell'unità distribuita dal 2009. Oltre all'incremento in termini di efficienza, le componenti dell'impianto sono state semplificate e ridotte nelle dimensioni: se in passato erano necessarie due unità per contenere il sistema ora l'impianto è contenuto in un unico involucro. Attualmente, il prezzo del sistema Panasonic, senza sussidi, è di 2.7 Milioni di Yen, circa 26000 € [6] sensibilmente inferiore rispetto al costo 2009. Dal lancio della prima ENE FARM (maggio 2009), Panasonic ha distribuito 5.000 unità in tutto il Giappone, di cui 4.000 sono state vendute da Tokyo Gas. Per l'anno fiscale 2012, Panasonic prevede un aumento della produzione a circa 6.000 unità/anno, numero doppio rispetto alle unità prodotte nel 2011. Alla fine del 2010 il numero complessivo di sistemi micro CHP ENE FARM commercializzati dalle aziende facenti parte del progetto è stato di 13500 [7]. Questo dato pone l'accento sul successo del progetto.

Un programma simile a ENE FARM, denominato Green Home Project, è in via di attuazione in Sud Korea [8]. Green Home Project prevede di installare 100000 sistemi micro CHP a celle a combustibile della potenza di 1 kW<sub>e</sub> entro il 2020. Tuttavia, dall'inizio della commercializzazione avvenuta nel 2009, i sistemi installati sono solo 210. I principali costruttori di celle a combustibile coinvolti nel progetto Green HOME Project sono: GSFuelCell, FuelCellPower eHyoSung. Per quanto riguarda le agevolazioni alla vendita, i sussidi all'acquisto delle singole unità raggiungono l'80% del prezzo dell'impianto ma saranno ridotti al 50% nel 2013 [7,8]. Oltre alle celle a combustibile, Green Home Project prevede lo sviluppo di sistemi geotermici e solari.

In Europa il mercato dei sistemi micro CHP è ancora in fase di avvio. In particolare in Germania, nel 2008 è iniziato il progetto denominato Callux, il cui budget è superiore a 80 milioni di € [9]. Il progetto Callux, si propone di creare un mercato commerciale di sistemi micro CHP a celle entro il 2013. Le celle considerate sono sia PEM che SOFC. La prima fase del progetto prevede l'installazione e il monitoraggio di circa 800 unità domestiche in diverse regioni della Germania. Al primo aprile 2011, 111 sistemi CHP sono stati installati e resi operativi. Fanno parte del progetto Callux, oltre al ministero dei trasporti e sviluppo urbano tedesco, diverse aziende tra cui Baxi Innotech, Ehxis Fuel Cells e Vaillant. In particolare la Baxi Innotech ha presentato, nel 2009, un sistema costituito da celle a combustibile polimeriche, denominato Gamma 1.0 le caratteristiche sono riportate in Tabella 2.

## Celle a combustibile polimeriche

**Tabella 2. Caratteristiche tecniche del sistema denominato Gamma 1.0 sviluppato dalla Baxi Innotech [9].**

<b>Tipo di cella</b>	PEM bassa temperatura (70 °C)
<b>Potenza elettrica - termica</b>	Max. 1.0 kW <sub>el</sub> – 1.7 kW <sub>th</sub>
<b>Combustibile</b>	Gas naturale
<b>Efficienza elettrica</b>	32%
<b>Efficienza totale</b>	83%
<b>Potenza boiler ausiliario</b>	3.5 – 15 kW
<b>Dimensioni</b>	0.6x0.6x1.6m
<b>Peso</b>	230 kg

Alcune sperimentazioni di sistemi micro CHP a celle sono in atto anche in Danimarca e coinvolgono sia sistemi PEM che sistemi basati su celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC). Mentre l'Inghilterra è interessata ad avviare una campagna di sperimentazione su larga scala di sistemi micro CHP basati solo su tecnologia SOFC.

Riguardo al Nord America, il mercato dei sistemi micro CHP differisce da quello asiatico ed europeo principalmente per la taglia del sistema. In Asia ed in Europa la taglia tipica pari a 1-2 kW<sub>el</sub> è sufficiente per l'utilizzo domestico, mentre negli Stati Uniti la potenza elettrica richiesta è sensibilmente maggiore, intorno ai 5 kW<sub>el</sub>.

**1.2.1. OSTACOLI ALLA COMMERCIALIZZAZIONE SU LARGA SCALA**

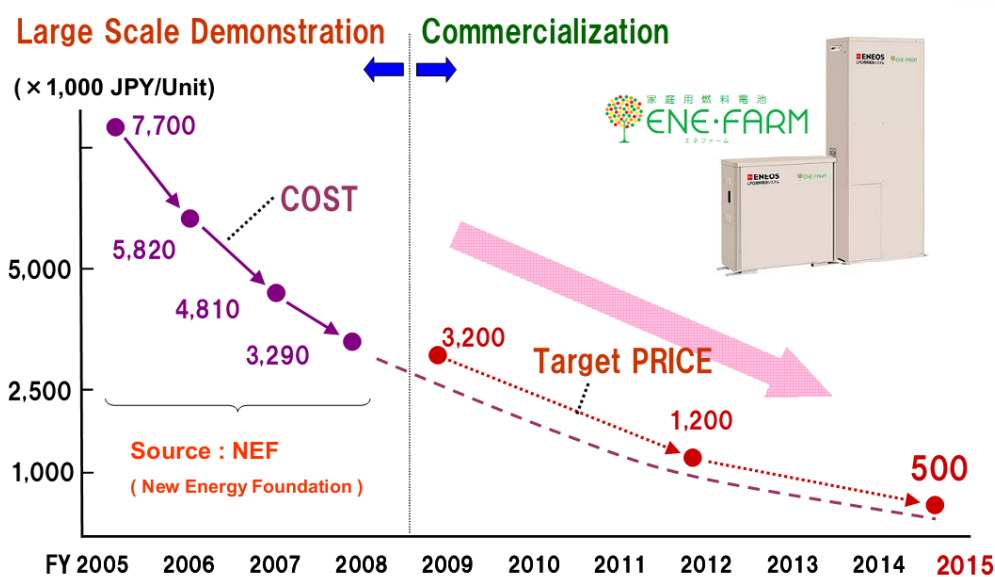
Nel rapporto presentato dalla JX Nippon Oil & Energy [10] nel febbraio 2011, viene presentato lo stato dell'arte della tecnologia micro CHP Giapponese (ENE FARM) ed evidenziate le criticità che ne inibiscono la diffusione. Queste informazioni e gli obiettivi di sviluppo per l'anno 2015 sono riportati in forma sintetica in Tabella 3. L'ostacolo più evidente è il costo dell'impianto. L'analisi previsionale dei costi di produzione dei sistemi [10], riportata in Figura 4, prevede che entro il 2015 il costo scenda a 500000 JPY pari a circa 5000 €. Per raggiungere questi obiettivi, la strategia di riduzione dei costi prevede la diminuzione del numero di componenti del sistema e l'aumento della produzione in termini di unità vendute all'anno. Il secondo ostacolo da superare è la vita operativa. Attualmente essa è garantita per 40000 h, pari a circa 5 anni in funzionamento continuo mentre l'obiettivo per il 2015 è di garantire una vita operativa maggiore a 10 anni. In questo caso la strategia di sviluppo prevede la semplificazione del sistema e l'utilizzo di nuove tecniche

## Celle a combustibile polimeriche

di controllo di qualità dei componenti. E' interessante notare che, per quanto riguarda l'efficienza elettrica, il valore attuale (40%) [6] è già superiore al target del 2015 (35%).

**Tabella 3. Stato attuale e obiettivi di sviluppo per il 2015 della tecnologia micro CHP a celle a combustibile polimeriche commercializzata in Giappone [10].**

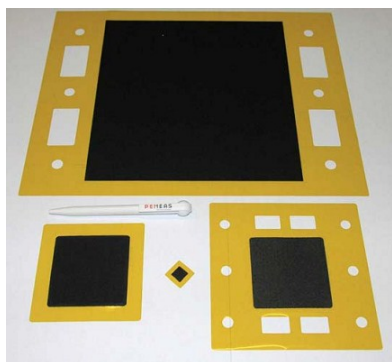
Stato attuale	
Costo	Circa 30000000 JPY
Vita operativa	40000 h
Affidabilità	Tasso di guasto < 10%/anno
Efficienza elettrica	40% (LHV)*
Efficienza totale	85% (LHV)
Obiettivi di sviluppo per il 2015	
Costo	< 500000 JPY
Vita operativa	> 10 anni
Affidabilità	Tasso di guasto < 1%/anno
Efficienza elettrica	35% (LHV)
Efficienza totale	85% (LHV)
*sistema Panasonic (vedi tabella 1)	



**Figura 4. Analisi previsionale dei costi di produzione dei sistemi ENE FARM.**

### 1.3. CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE HTPEM

Negli ultimi anni, lo sviluppo delle celle a combustibile polimeriche si è focalizzato sulla realizzazione di membrane capaci di operare a temperature superiori ai 100°C. Diverse sono le motivazioni che giustificano questa tendenza, tra queste, la facilitazione della cinetica chimica delle reazioni, la semplificazione nella gestione dell'acqua prodotta e la semplificazione del sistema di raffreddamento. Ma il vantaggio più interessante è certamente la maggior tolleranza alle impurità contenute nel combustibile. Questa caratteristica permette di integrare lo *stack* con un'unità di conversione del combustibile relativamente semplice. In questo modo si evitano le problematiche legate alla disponibilità dell'idrogeno, quali la distribuzione e lo stoccaggio. In letteratura, tra le diverse tipologie di membrane polimeriche sviluppate per operare a temperature oltre i 100 °C, le membrane costituite da polibenzimidazolo (PBI) in cui l'elettrolita è acido fosforico (PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sono quelle attualmente più studiate [11]. In [12] è riportata un'approfondita analisi delle caratteristiche di questa membrana, mentre in [13] si analizzano le proprietà elettrochimiche. Dati sperimentali relativi all'analisi di funzionamento di queste celle con diversi tipi di combustibile e in differenti condizioni operative, sono riportati, ad esempio, in [14,15,16]. Diverse aziende stanno commercializzando celle HTPEM, tra queste: BASF (vedi Figura 5 [17]), Advent e Sartorius trattano i componenti elettrochimici mentre, per esempio, Serenergy (vedi Figura 6 [18]) e PlugPower stanno mettendo a punto piccoli impianti di generazione.



**Figura 5. Esempio di membrana polimerica HTPEM.**



**Figura 6. Esempio di Stack HTPEM da 1 kW<sub>el</sub>.**



---

Celle a combustibile polimeriche

---

**1.3.1. VANTAGGI DELLE CELLE A COMBUSTIBILE HTPEM**

Normalmente, le celle polimeriche più diffuse sono costituite su membrane in polimero perfluorurato (Nafion) e producono energia elettrica a temperature comprese tra i 60 °C e gli 80 °C e, per questo motivo, sono vengono generalmente chiamate LTPEM (*Low Temperature PEM*). Come ben evidenziato in [11], aumentare la temperatura di funzionamento di una cella polimerica comporta numerosi vantaggi. In particolare si evidenziano i seguenti aspetti:

**Semplificazione dell'unità di conversione.** I combustibili per celle polimeriche provenienti da unità di conversione d'idrocarburi possono contenere delle sostanze che compromettono il funzionamento della cella. Il monossido di carbonio in particolare, entra in competizione con l'idrogeno per legarsi chimicamente al platino e quindi ne riduce l'attività [19]. Nelle celle polimeriche a bassa temperatura il contenuto di CO tollerabile è dell'ordine di pochi ppm. Al di sopra di queste concentrazioni le prestazioni della cella calano sensibilmente. Alcune possibilità per mitigare l'effetto della CO nelle celle a bassa temperatura sono presentate in [20]: utilizzo di catalizzatori basati su leghe di Platino (Pt-Ru, Pt-Mo), incremento della temperatura operativa e/o iniezione di ossigeno nel flusso anodico. Il contenuto di CO che mediamente consente di raggiungere prestazioni accettabili nelle LTPEM deve essere inferiore a 100 ppm. Tale limite comporta, normalmente, la necessità di abbattere la concentrazione in due diverse fasi. Nella prima si utilizza una reazione di *shift*, mentre nella seconda una reazione di ossidazione preferenziale. Questo processo, così articolato, comporta un incremento dei costi dell'unità di conversione e una perdita di efficienza. Una semplificazione del sistema e una conseguente riduzione dei costi, può essere raggiunta impiegando membrane capaci di operare a temperature più elevate. L'attività del catalizzatore e la sua sensibilità al CO è funzione della temperatura [20]. Già a 120 °C, è possibile utilizzare gas con concentrazioni superiori a 100 ppm senza pregiudicare sensibilmente le prestazioni. Nelle celle HTPEM operanti a 160 °C la differenza di densità di potenza fra idrogeno puro e una miscela contenente 2% di CO è del 20% [14], una differenza relativamente bassa se confrontata con quella delle celle LTPEM nelle stesse condizioni operative.

**Semplificazione del sistema di adduzione dei reagenti.** Il grado di umidificazione dei reagenti in una cella basata su membrana in polimero perfluorurato influisce considerevolmente sulle prestazioni della cella e sulla sua efficienza. Per garantire la conduttività protonica, la membrana deve essere umidificata. Se l'umidificazione è eccessiva, però, può verificarsi un accumulo

## Celle a combustibile polimeriche

d'acqua sul catodo (*flooding*), che impedisce l'assorbimento dell'ossigeno nell'elettrodo poroso. Il *flooding* dipende anche dalla geometria dei canali di adduzione dei reagenti ricavati nei piatti bipolari. Essi, infatti, devono garantire lo smaltimento dell'acqua prodotta. Tali criticità gravano significativamente sulla complessità e il costo del sistema. Nelle celle in cui lo scambio protonico non è associato alla presenza dell'acqua, come nel caso delle celle basate su PBI ed acido fosforico, è possibile operare anche a temperature superiori ai 100 °C e quindi evitare i problemi connessi al *flooding*, all'umidificazione dei reagenti.

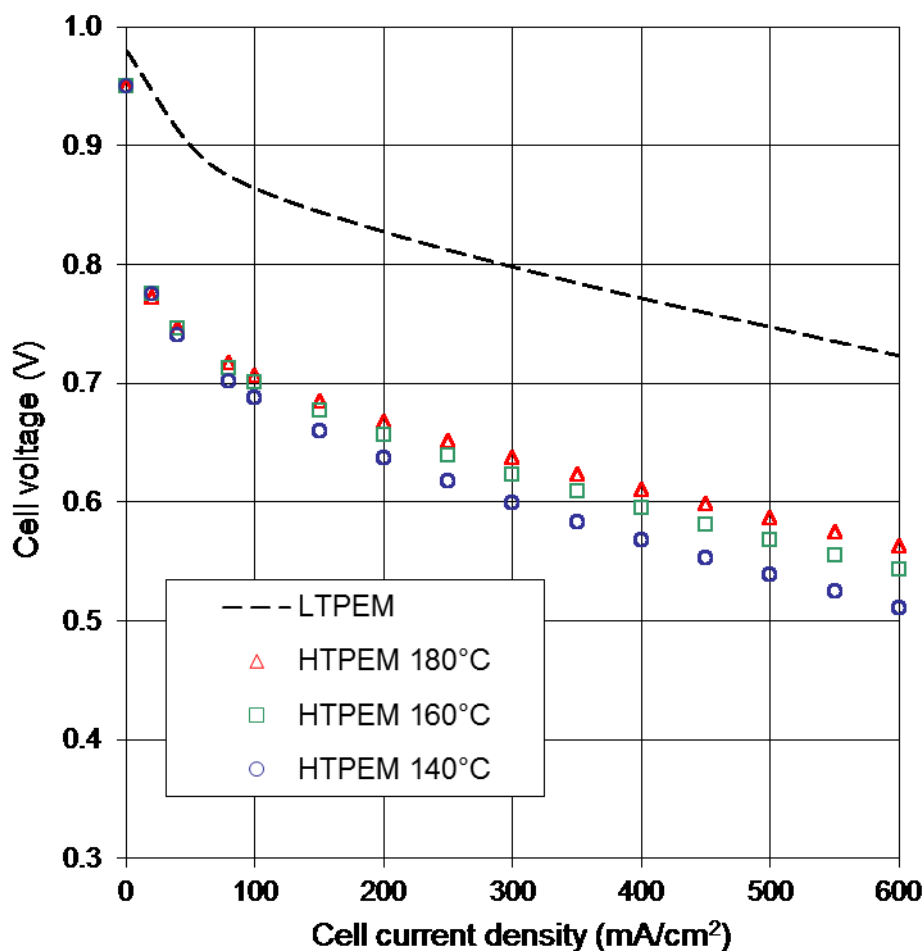
**Semplificazione del sistema di raffreddamento.** Per le celle operanti sotto i 100 °C, il gradiente di temperatura tra fluido refrigerante e cella è basso. Questo comporta l'utilizzo di scambiatori di calore con grandi superfici. Il salto termico più elevato, caratteristico delle HTPEM, consente di ridurre le superfici e i volumi degli scambiatori, rendendo possibile la realizzazione di sistemi potenzialmente più compatti e con densità di potenza più elevate. Il calore ad alta temperatura recuperato può, inoltre, trovare impieghi diversi come, ad esempio, la produzione di vapore necessario per il sistema di *reforming*.

### 1.3.2. LIMITAZIONI DELLE CELLE A COMBUSTIBILE HTPEM

Oltre al costo, le celle polimeriche ad alta temperatura presentano due importanti ostacoli alla commercializzazione: l'efficienza di conversione e il degrado delle prestazioni nel tempo.

**Efficienza di conversione.** Come evidenziato nella Figura 7 la curva di polarizzazione di una tipica cella polimerica a bassa temperatura [21] risulta molto superiore a quella di una HTPEM [14]. Tale comportamento si traduce in una più bassa efficienza di conversione energetica. La differenza nelle prestazioni è attribuibile principalmente all'adsorbimento degli anioni fosfato sul catalizzatore. Tale processo riduce di una frazione significativa i siti di catalisi disponibili facendo aumentare le perdite per attivazione sia all'anodo che al catodo.

**Degrado delle prestazioni.** Nelle applicazioni reali il degrado delle prestazioni nel tempo è il parametro fondamentale per definire la vita operativa del sistema. Come già accennato precedentemente, normalmente sono richieste circa 40000 ore di funzionamento per applicazioni di tipo stazionario e 5000 ore nel campo automobilistico.



**Figura 7. Confronto, in termini di prestazioni, tra una cella a combustibile basata su membrana al Nafion e una cella basata su membrana PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> operante a temperature differenti.**

Lo sviluppo delle celle polimeriche ad alta temperatura è relativamente recente e studi sono tuttora in corso per valutare i meccanismi che ne causano il degrado nel tempo. Alcune delle più importanti cause sono attribuibili a [22]:

- degrado fisico del polimero che costituisce la membrana, causato da alcuni degli elementi chimici che si formano durante le reazioni di ossido riduzione;
- perdita di acido fosforico dalla membrana;
- riduzione dell'attività del catalizzatore dovuta a fenomeni di sinterizzazione, di dissoluzione o di corrosione del supporto.

---

Celle a combustibile polimeriche

---

Più in dettaglio, i meccanismi di degrado possono essere distinti tra: i) quelli associabili al funzionamento in condizioni stazionarie e ii) quelli relativi ai transitori di funzionamento.

i) **Degrado in condizioni di funzionamento stazionario (carico costante).** La causa principale della diminuzione delle prestazioni è legata al degrado del catalizzatore e del suo supporto [22-24]. Il degrado del catalizzatore avviene a causa di fenomeni di dissoluzione e sinterizzazione del platino. Questi fenomeni sono favoriti dalle alte temperature e dal degrado del supporto in carbonio amorfo e causano la diminuzione dell'attività del catalizzatore stesso. Una quantificazione delle perdite è stata svolta da uno dei più importanti produttori di MEA basate su PBI [25]:

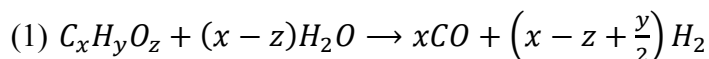
- per quanto riguarda le perdite di elettrolita, queste incidono solo lievemente sulle prestazioni e nei test effettuati risultano essere approssimativamente  $2 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{s})$  a  $160^\circ\text{C}$ .
- il degrado in condizioni stazionarie ( $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,  $160^\circ\text{C}$ ) è stato rilevato essere  $-6 \mu\text{V}/\text{h}$  su un periodo di prova di 20000h

Questi valori sono confermati anche in [26].

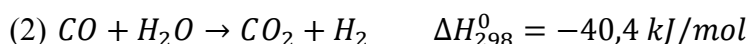
ii) **Degrado causato dai transitori di funzionamento.** Durante i transitori di funzionamento possono verificarsi delle condizioni operative che influiscono sensibilmente sul degrado della cella [27-29]. Tra queste, la variazione di temperatura, l'accensione e lo spegnimento ed il funzionamento a circuito aperto (OCV), sono quelle che incidono maggiormente. Le variazioni termiche, oltre che determinare stress meccanici, provocano fenomeni di contrazione ed espansione della membrana che favoriscono la ridistribuzione dell'elettrolita [27]. Per quanto riguarda i transitori di accensione e spegnimento, le criticità sono legate alla presenza di vapore acqueo all'interno della cella, che potrebbe condensare alle basse temperature e quindi provocare la diluizione e la fuoriuscita dell'elettrolita. Durante il funzionamento in OCV l'elevato potenziale favorisce la corrosione del supporto, l'accrescimento dei cristalli di platino e la loro agglomerazione comportando le già citate conseguenze negative sull'attività del catalizzatore stesso. Una valutazione quantitativa dell'effetto dei transitori di funzionamento è stata condotta in [27]. Il degrado per ciclo è risultato essere di  $0.2 \text{ mV}/\text{ciclo}$  per un periodo di prova corrispondente a 240 cicli.

## 1.4. PRODUZIONE D'IDROGENO TRAMITE LO *STEAM REFORMING*

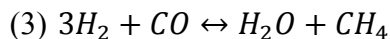
Lo *steam reforming* (SR) è il processo chimico che, utilizzando vapor d'acqua, permette di convertire gas idrocarburi o alcoli in una miscela d'idrogeno e monossido di carbonio. Questa tecnologia è ampiamente utilizzata in impianti di larga scala per produrre idrogeno in modo efficace ed economico. L'idrogeno, infatti, trova elevato utilizzo in diverse attività produttive tra cui l'industria chimica e petrolifera. Nell'ambito delle celle a combustibile, lo *steam reforming* attira l'attenzione della ricerca in quanto è uno dei processi chimici più competitivi in termini di efficienza di conversione [30]. Assunta  $C_xH_yO_z$  come formula generale delle specie da convertire, la reazione di SR è descritta dalla seguente equazione generica:



La miscela prodotta (*syngas*) contiene, oltre al monossido di carbonio e all'idrogeno, quantità significative di vapore e di combustibile non convertiti e anidride carbonica. Quest'ultima si forma, dalla contemporanea reazione di *Water Gas Shift* (WGS), chiamata anche reazione di *shift*:



La reazione di *shift* tende ad aumentare la concentrazione d'idrogeno tuttavia, per via della sua esotermicità, essa non è favorita alle elevate temperature alle quali avviene lo *steam reforming*. Nel *syngas* prodotto possono trovarsi frequentemente anche quantità significative di metano, generate dalla reazione di metanazione:



La reazione di metanazione è l'inverso della reazione di *steam reforming* ed è favorita alle basse temperature. Normalmente, questa reazione è più lenta della reazione di SR e meno significativa della reazione di *shift*.

I parametri fondamentali che governano la reazione di *steam reforming* e conseguentemente la composizione del *syngas* sono:

- temperatura del reattore;
- pressione dei reagenti;
- composizione della miscela da convertire;

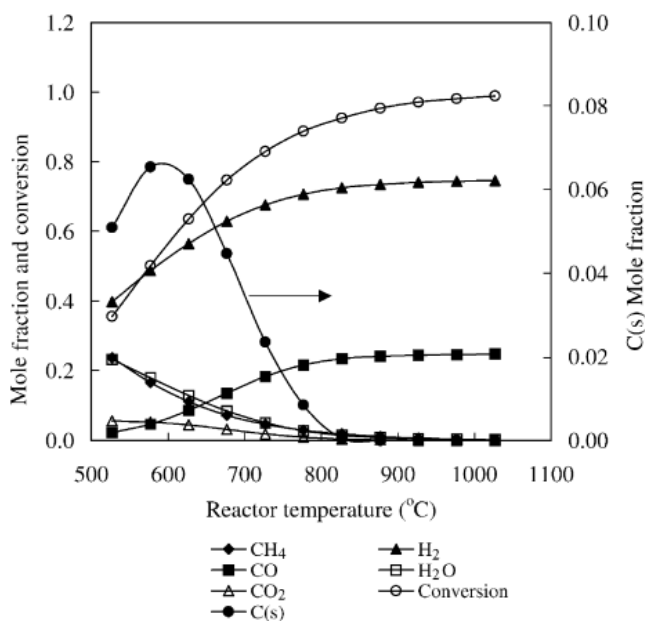
## Celle a combustibile polimeriche

- rapporto *Steam to Carbon* (S/C).

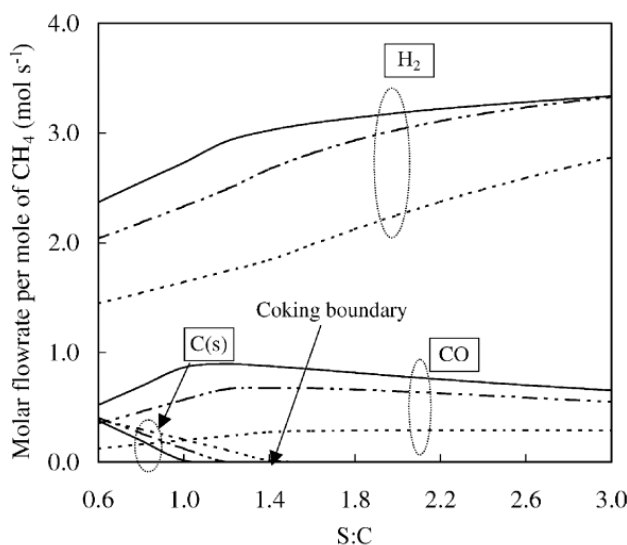
Il rapporto  $S/C$  è definito dalla seguente relazione:

$$(4) \frac{S}{C} = \frac{n_{H_2O}}{x \cdot n_{C_xH_yO_z}}$$

Dove  $n_{H_2O}$  è la portata molare di vapore,  $n_{C_xH_yO_z}$  è la portata molare di combustibile ed  $x$  è il numero di atomi di carbonio contenuti nella molecola di combustibile. La reazione di *steam reforming* è favorita alle alte temperature, basse pressioni e altri rapporti *Steam to Carbon*. L'alta temperatura favorisce la reazione poiché, nel complesso, essa è endotermica. Tuttavia, una volta raggiunta la completa conversione, continuando a incrementare la temperatura si ottiene una lieve riduzione nella concentrazione d'idrogeno perché la reazione di *water gas shift* s'inverte (come si può osservare nella successiva Figura 10). Anche la bassa pressione è favorevole alla produzione d'idrogeno perché la reazione di *steam reforming* comporta un aumento di moli e, quindi, di volume. L'incremento del rapporto  $S/C$  è favorevole perché sposta la reazione verso destra favorendo la conversione del carbonio in monossido e biossido di carbonio.



**Figura 8.** *Steam reforming* di metano. Effetto della temperatura sulle frazioni molari dei diversi composti contenuti nel *syngas* e sul rapporto di conversione. Pressione = 1 bar;  $S/C = 1$ .



**Figura 9. Effetto del rapporto S/C sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di SR. Pressione 1 bar; Temperatura: 600 °C (---), 700 °C (— · — · —), 800 °C (—).**

In genere, inoltre, i rapporti S/C utilizzati eccedono quelli richiesti dalla stechiometria per sfavorire la formazione di depositi carboniosi che possono degradare il catalizzatore del reattore. Il grafico rappresentato in Figura 8 mostra l'influenza della temperatura sulle frazioni molari dei diversi composti contenuti nel *syngas* e sul rapporto di conversione nel caso di *steam reforming* di metano [31]. Si può osservare come, la massima conversione si ottiene operando a temperature maggiori di 800 °C.

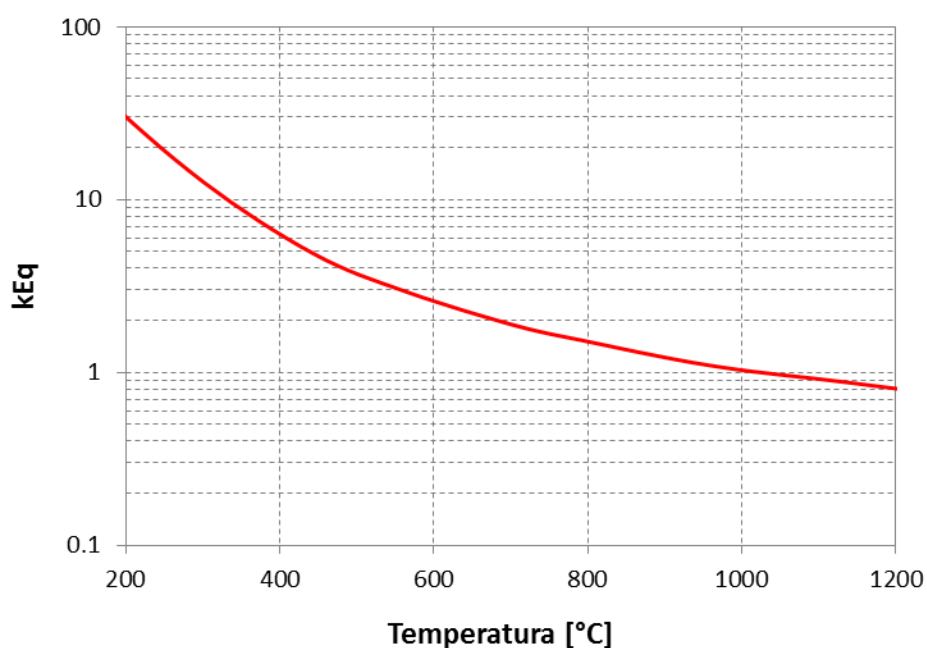
Il grafico di Figura 9 descrive la variazione delle portate di H<sub>2</sub>, CO e C ottenute in funzione del rapporto S/C e della temperatura [32]. L'aumento di S/C accresce il flusso di H<sub>2</sub> e diminuisce quello di CO. Si nota inoltre che, all'aumento di S/C, diminuiscono le formazioni carboniose, fino a scomparire del tutto quando tale rapporto raggiunge valori maggiori di 1.4.

#### 1.4.1. PURIFICAZIONE DAL CO – *WATER GAS SHIFT REACTION*

La miscela in uscita dal reattore di *steam reforming*, oltre all'idrogeno, contiene quantità rilevanti di anidride carbonica e monossido di carbonio. La percentuale di monossido di carbonio presente dipende dalle condizioni operative del reattore (vedi Figura 8) tuttavia essa non è generalmente tollerabile da una cella polimerica ad alta temperatura. Il contenuto volumetrico di CO tollerabile dalle celle a combustibile HTPem è nell'ordine di qualche punto percentuale. Come riferimento, si può affermare che,

### Celle a combustibile polimeriche

assumendo come temperatura operativa tipica 160 °C, il CO tollerabile non dev'essere superiore all'1% vol. A 180 °C la tolleranza aumenta fino al 3% vol. (vedi analisi sperimentale, capitolo 4). Per questo motivo, è necessario disporre, a valle del reattore di *steam reforming*, di un successivo reattore di purificazione in cui avviene la già citata reazione di *water gas shift* (2). La reazione di WGS è reversibile e moderatamente esotermica; il corrispondente andamento della costante di equilibrio della reazione è mostrato in Figura 10 [32]: la reazione è termodinamicamente favorita alle basse temperature, in accordo con la sua esotermicità. La cinetica della reazione catalitica è però favorita alle alte temperature. Per questo motivo, nell'industria, la reazione viene fatta avvenire in più stadi adiabatici operanti a temperature differenti e separati da raffreddamenti intermedi. Nel caso degli impianti costituiti da celle a combustibile polimeriche a bassa temperatura, normalmente gli stadi utilizzati sono due: uno ad alta (~400 °C) e uno a bassa temperatura (~200 °C). Nel caso particolare delle celle HTPEM, è possibile utilizzare un solo reattore operante a una temperatura intermedia (~ 250 °C) il quale garantisce percentuali di CO minori del 1%.



**Figura 10. Variazione della costante di equilibrio della reazione di *shift* in funzione della temperatura.**



# 2

## **SIMULAZIONE DI PROCESSO DI UN IMPIANTO DI MICRO GENERAZIONE ELETTRICA ALIMENTATO A GAS NATURALE E COSTITUITO DA CELLE POLIMERICHE HTPEM**

In questo capitolo si descrive il modello di simulazione ideato al fine di prevedere le prestazioni di un impianto per la produzione di energia elettrica della taglia di 1 kW. L'impianto è costituito da un sistema di conversione del combustibile basato sullo *steam reforming* e da uno *stack* di celle HTPEM. Il modello di simulazione permette di studiare gli aspetti inerenti al rendimento elettrico e termico del sistema.

## 2.1. STATO DELL'ARTE

L'attenzione della ricerca per i sistemi di generazione elettrica basati su celle HTPEM è relativamente recente e, per questo motivo, in letteratura sono disponibili un numero limitato di studi che descrivono modelli di simulazione di sistemi costituiti da celle HTPEM integrate con un sistema di conversione del combustibile. Generalmente, le ricerche si differenziano per il combustibile impiegato e per il livello d'integrazione termica tra un'unità di conversione e *stack*. Ad esempio in [33] è descritto un modello di simulazione di un impianto micro cogenerativo costituito da un'unità di conversione basata sullo *steam reforming* alimentata a gas naturale e uno *stack* HTPEM. L'architettura dell'impianto si distingue per l'elevata integrazione termica tra unità di conversione e cella a combustibile. Gli autori analizzano due condizioni operative stazionarie. Nella prima condizione la potenza elettrica fornita dallo *stack* è di 666 W, l'efficienza elettrica è del 45% e l'efficienza totale è dell'88%. Nella seconda condizione operativa la potenza fornita dallo *stack* è di 1 kW, l'efficienza elettrica è del 25% e quella totale del 92%. In tutti e due i casi, nel computo della potenza elettrica generata, non viene considerata la potenza assorbita dall'impianto di alimentazione e controllo. Nel sistema proposto in [34] l'integrazione termica è determinata dal ricircolo dell'esausto anodico nel bruciatore dell'unità di conversione. In questo caso, la potenza elettrica massima fornita dall'impianto è 1 kW e l'efficienza netta massima raggiunta è pari al 27%. Nel modello descritto in [35] invece, la taglia dell'impianto è di 25 kW e il combustibile considerato è il gasolio. In questo caso l'unità di conversione è costituita da un reattore autotermico e l'efficienza elettrica netta dichiarata dagli autori è pari al 27%.

Nei paragrafi seguenti si descrive il modello di simulazione ideato al fine di prevedere le prestazioni di un impianto micro generativo per uso domestico. L'impianto è costituito da un sistema di conversione del combustibile basato sullo *steam reforming* e da uno *stack* di celle HTPEM di potenza elettrica nominale pari a 1 kW<sub>el</sub>. L'integrazione termica tra cella a combustibile e unità di conversione avviene grazie al ricircolo dell'esausto anodico alla cella. Il modello permette di studiare gli aspetti inerenti al rendimento elettrico e termico del sistema. Di seguito viene descritto l'impianto di riferimento e il modello di simulazione realizzato.

## 2.2. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO DI RIFERIMENTO

L'impianto oggetto della simulazione è stato definito conformemente alle caratteristiche di un sistema di conversione del combustibile dalla capacità di  $1.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  d'idrogeno e di uno *stack* di celle dalla potenza elettrica di 1 kW. La schematizzazione semplificata dell'impianto è mostrata in Figura 11. L'impianto può essere suddiviso in tre sottosistemi: l'unità di conversione, lo *stack* di celle e il sistema di alimentazione e controllo. L'unità di conversione è composta principalmente da: il desolforatore, il bruciatore, l'evaporatore, il reattore di *steam reforming* (*steam reforming reactor*, SRR) e il reattore di *water gas shift* (*water gas shift reactor*, WGSR). Il sistema di alimentazione e controllo comprende: una pompa d'acqua, un ventilatore di alimentazione per il bruciatore, un ventilatore di alimentazione per lo *stack*, un ventilatore per il raffreddamento della cella e un'unità di controllo. Il combustibile entra nel sistema ramificandosi in due linee distinte: la prima alimenta il bruciatore, la seconda i reattori di conversione. Nella prima linea il combustibile, dopo essere passato attraverso il desolforatore, alimenta il bruciatore che fornisce il calore necessario alla reazione SR e all'evaporazione dell'acqua di processo. Nella seconda linea, il combustibile, dopo essere passato attraverso il desolforatore, è privato del contenuto di zolfo, viene quindi miscelato all'acqua preventivamente evaporata e, attraversando i reattori SRR e WGSR, è convertito in una miscela ricca d'idrogeno. La miscela ottenuta, chiamata anche "reformato", alimenta la cella. L'esausto anodico viene ricircolato al bruciatore dell'unità di conversione permettendo di recuperare l'energia chimica in esso contenuta. Nei paragrafi successivi, l'unità di conversione, lo *stack* e il sistema di alimentazione e controllo sono descritti in dettaglio.

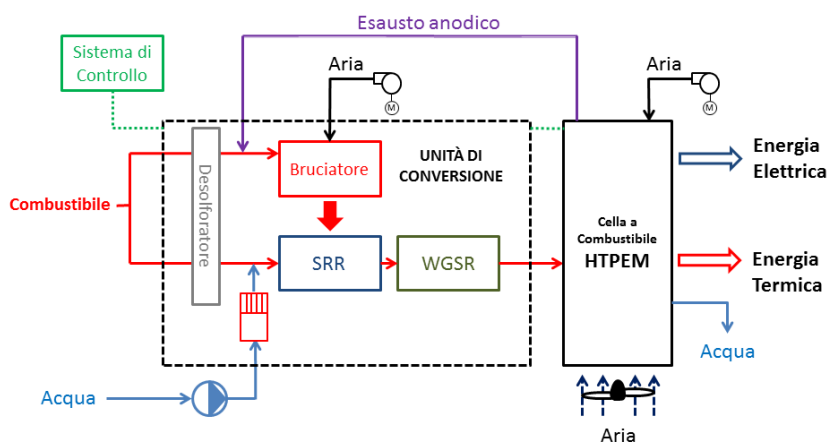
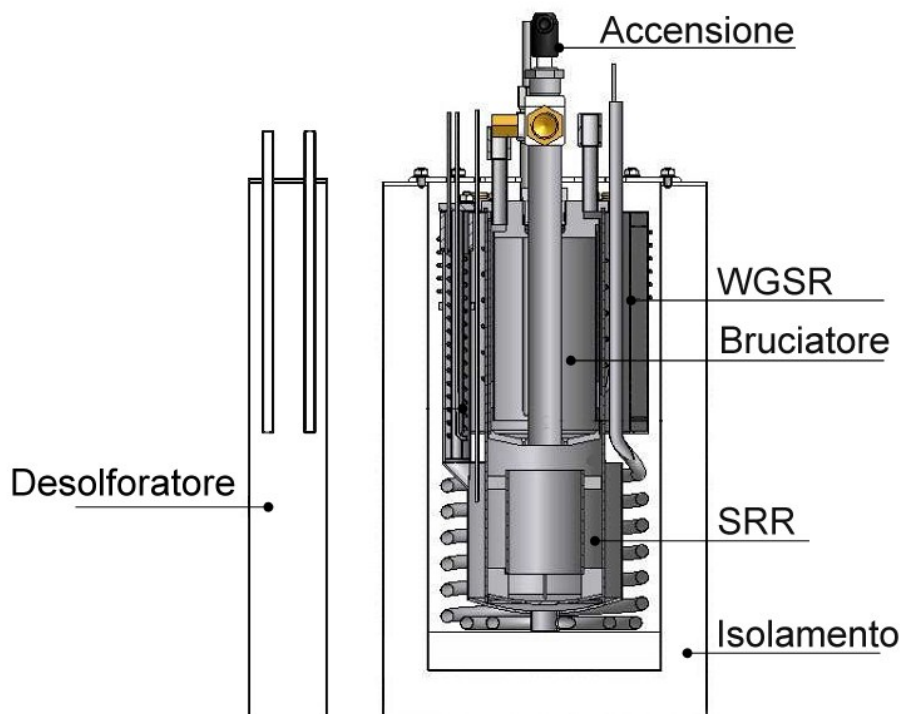


Figura 11. Schematizzazione dell'impianto di riferimento.

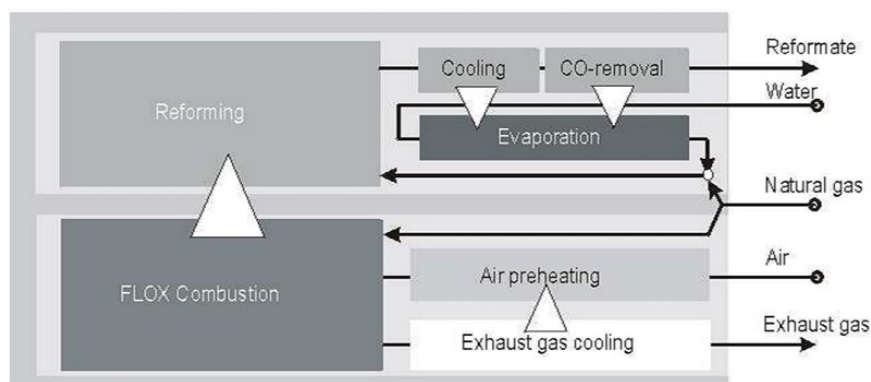
### 2.2.1. UNITÀ DI CONVERSIONE DEL COMBUSTIBILE



**Figura 12. Schematizzazione dell'unità di conversione. SRR - Reattore di *steam reforming*; WGSR - Reattore di *Water Gas Shift*.**

L'architettura dell'unità di conversione del combustibile si basa sullo schema, rappresentato in Figura 12, di unità commerciale [36]. L'unità, oltre che dal bruciatore e dai reattori SRR e WGSR, è caratterizzata da una serie di scambiatori di calore che consentono l'evaporazione dell'acqua e l'integrazione termica dei vari elementi e da un desolforatore. Questi elementi sono racchiusi all'interno di un involucro cilindrico isolato. Il desolforatore si trova invece all'esterno.

**Bruciatore.** Il bruciatore è costituito da una camera cilindrica che occupa la parte centrale dell'unità di conversione. Esso fornisce il calore necessario alla reazione di *reforming* e all'evaporazione dell'acqua di processo. Nell'unità considerata, il bruciatore ha la caratteristica di poter operare in due modalità differenti. Nella prima modalità, denominata *Start Burner*, la combustione è di tipo diffusivo, nella seconda modalità, denominata *Flox Burner*, la combustione viene attuata in presenza di un catalizzatore. La modalità *Start Burner* è utilizzata nella fase di avviamento del sistema, mentre la modalità *Flox Burner* è utilizzata in fase di regime.



**Figura 13. Schematizzazione dell'andamento dei flussi termici e di massa all'interno dell'unità di conversione.**

La combustione catalitica consente di evitare i problemi d'instabilità di fiamma che possono presentarsi quando l'esausto anodico in uscita dalla cella è ricircolato nel bruciatore. La combustione catalitica, inoltre, riduce la formazione d'inquinanti quali CO, NO<sub>x</sub> e particolato.

**Reattori di *steam reforming* e di *shift*.** Il primo è costituito da una camera cilindrica posta alla base dell'unità; al suo interno è contenuto il catalizzatore a base di Nichel. Il secondo è costituito da una camera anulare posta nella parte alta dell'unità; in esso è contenuto il catalizzatore a base di Rame e ossido di Zinco.

**Scambiatori di calore.** Gli scambiatori di calore permettono l'integrazione termica dei vari componenti riducendo al minimo le dispersioni verso l'ambiente. Nell'unità considerata, la strategia utilizzata per la gestione dei flussi termici è descritta in Figura 13 [36]: l'evaporazione dell'acqua avviene sfruttando gli apporti di calore ottenuti dal processo di raffreddamento del reformato e dalla reazione esotermica di *shift*. L'aria necessaria alla combustione viene pre-riscaldata raffreddando i prodotti di scarico del bruciatore. Gli scambiatori di calore sono costituiti da tubazioni che avvolgono i diversi elementi.

**Desolfatore.** Il desolfatore ha il compito di eliminare il contenuto di zolfo che pregiudica le prestazioni dei catalizzatori. Il desolfatore è composto da una cartuccia di materiale adsorbente posta all'esterno dell'unità di conversione (non indicata in Figura 12).

**Isolamento.** Gli elementi sopra citati sono posti all'interno di una camera cilindrica a doppia parete che ha lo scopo di ridurre le perdite termiche verso l'ambiente.

## Simulazione di processo

**Tabella 4. Caratteristiche dell'unità di conversione del combustibile [36].**

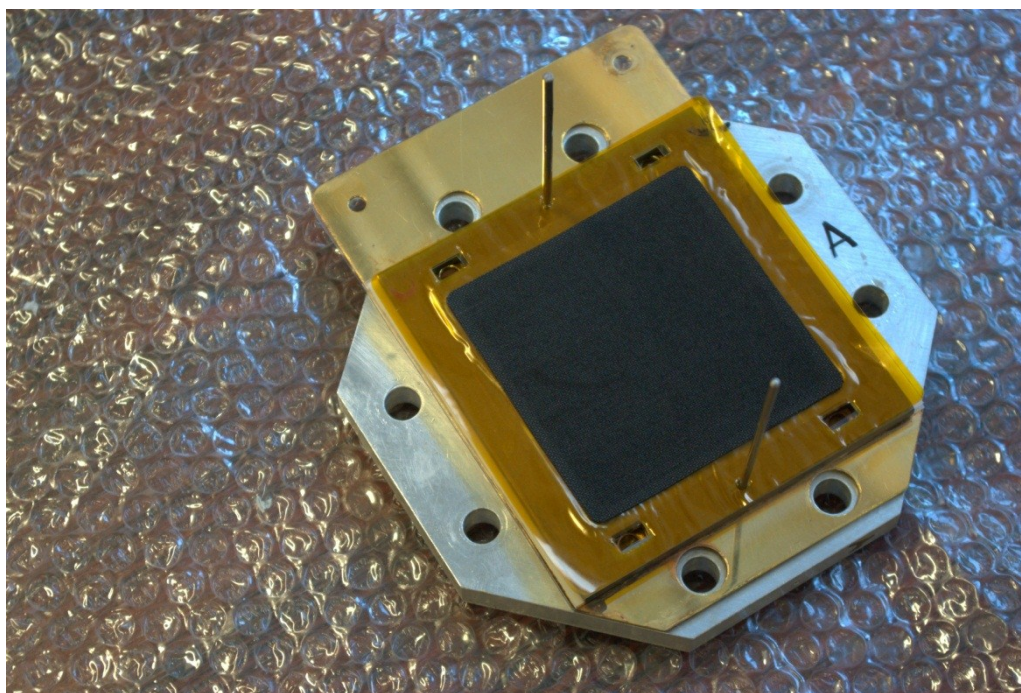
<b>Combustibile e acqua di alimentazione</b>	
Carico termico nominale	3.5 kW
Tipo di combustibile	Gas Naturale, Metano, LPG, Propano
Contenuto di zolfo tollerabile	< 1 ppm
Pressione di alimentazione	0-50 mbar
Portata	0.3-1.5 l/h
<b>Composizione del reformato (composizione a secco)</b>	
Idrogeno	75% - 79%
CO <sub>2</sub>	20% - 23%
CH <sub>4</sub>	< 1%
CO	< 1% con S/C=3.5
<b>Caratteristiche bruciatore di accensione (Start Burner)</b>	
Potenza massima nominale	3. kW
Dosatura per l'accensione	$1.05 < \lambda < 1.15$
Dosatura durante il riscaldamento	$1.2 < \lambda < 1.4$
<b>Caratteristiche bruciatore catalitico (Flox Burner)</b>	
Potenza massima	3 kW
Dosatura	$1.2 < \lambda < 1.4$
Pressione aria:	< 50 mbar
Emissioni:	CO < 20 ppm, NO <sub>x</sub> < 25 ppm
Temperatura c. di combustione	800 – 1000 °C
Temperatura gas di scarico	< 300 °C
<b>Altre caratteristiche</b>	
Tempo di start regime da freddo	< 60 minuti
Variabilità del carico	30% - 100%
<b>Dimensioni d'ingombro</b>	
Diametro	250 cm
Altezza	420 cm

### 2.2.2. STACK DI CELLE A COMBUSTIBILE HTPEM

La singola cella del generatore elettrico modellato nella simulazione di processo riproduce le prestazioni misurate nell'ambito sperimentale (vedi capitolo 4). L'attività sperimentale svolta presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste ha previsto, infatti, la realizzazione di diverse celle e prototipi di *stack* accomunati dalle seguenti caratteristiche:

- membrana polimerica PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> di tipo commerciale [37] :
- superficie attiva della membrana di 50 cm<sup>2</sup>.

La Figura 14 mostra una fase di assemblaggio di una tipica cella realizzata presso il laboratorio del Dipartimento e impiegata nelle misure sperimentali. Le prestazioni della singola cella dello *stack* sono state riprodotte realizzando un codice numerico scritto in linguaggio Fortran validato con i dati ottenuti durante la caratterizzazione sperimentale.



**Figura 14. Fase di assemblaggio di una singola cella a combustibile polimerica ad alta temperatura realizzata presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste.**

### **2.2.3. SISTEMA DI ALIMENTAZIONE E CONTROLLO**

Il sistema di alimentazione e controllo è la parte che determina la potenza parassita assorbita dall'impianto. Il sistema di alimentazione ha il compito di: fornire l'aria di combustione al bruciatore, l'aria necessaria alla reazione della cella a combustibile, e l'acqua per le reazioni di conversione. E' necessario inoltre smaltire il calore prodotto dalla cella. Nel caso delle celle HTPEM, la differenza tra la temperatura operativa tra cella e ambiente consente di utilizzare l'aria come fluido refrigerante. Il sistema di alimentazione è quindi composto da tre ventilatori e una pompa dell'acqua. Il sistema di alimentazione deve essere opportunamente comandato da un sistema di controllo.

## **2.3. MODELLIZZAZIONE DELL'UNITÀ DI CONVERSIONE DEL COMBUSTIBILE**

### **2.3.1. IPOTESI**

La simulazione di processo dell'intero sistema, ma in particolare dell'unità di conversione del combustibile, è stata sviluppata utilizzando il software commerciale Aspen Plus. Aspen Plus è un pacchetto informatico che, oltre al motore di simulazione, contiene al suo interno:

- un'interfaccia utente per l'inserimento dei dati e la consultazione dei risultati;
- un database con le proprietà termo-fisiche degli elementi/composti;
- una serie di routine per il calcolo delle proprietà termo-fisiche dei fluidi;
- varie utilità numeriche.

Aspen Plus consente di disegnare a schermo l'impianto (vedi Figura 15) avvalendosi dei moduli messi a disposizione dal programma stesso. Prima di far ciò, è necessario identificare:

- i moduli che compongono il processo;
- gli elementi ed i composti chimici che andranno a costituire i flussi dell'impianto;
- il metodo per calcolare le proprietà termofisiche dei flussi.

A questo punto sarà possibile collegare i vari moduli tra loro con flussi materiali e/o di energia e configurare i moduli opportunamente. Ogni modulo consiste in un modello numerico che calcola le correnti in uscita, sfruttando i



---

Simulazione di processo

---

dati sulle correnti in ingresso e i parametri del modello stesso. Aspen Plus fornisce dei moduli già pronti per i processi più comuni (scambiatori di calore, compressori, reattori chimici, etc..) ed, inoltre, permette, utilizzando una sintassi specifica, di interfacciarsi con il motore di simulazione costruendo dei moduli “personalizzati” in codice Fortran. Il foglio di lavoro così definito è chiamato *flowsheet*. La Figura 15 mostra il *flowsheet* realizzato per simulare l'intero processo di produzione di energia elettrica. Una volta realizzato il *flowsheet* e definiti i parametri di ogni modulo è possibile avviare la simulazione.

Costituiscono l'unità di conversione i moduli denominati: BURNER, SRR, WGSR, EX1, EX2, EX3, MIX1, MIX2, e SEP. Le caratteristiche di questi moduli sono riportate di seguito.

BURNER - bruciatore. Si è scelto di simulare il bruciatore utilizzando il modulo RGibbs. Questo modulo consente di determinare le condizioni di equilibrio termodinamico attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs, tenendo conto della temperatura e della pressione operativa. RGibbs può determinare l'equilibrio senza che le reazioni chimiche siano specificate.

SRR - reattore di steam reforming. Anche in questo caso il reattore è simulato utilizzando il modulo RGibbs.

WGSR, reattore di water gas shift. Il WGSR è simulato utilizzando il modulo Equilibrium Reactor di Aspen Plus. Esso permette di calcolare le concentrazioni all'equilibrio tenendo conto della reale attività del catalizzatore. Per far ciò è necessario specificare la temperatura di equilibrio della singola reazione.

EX1, EX2, EX3 - scambiatori di calore. Nell'impianto considerato, gli scambiatori di calore hanno due funzioni: recuperare il calore necessario a evaporare l'acqua di processo e minimizzare le perdite associate allo scarico dei fumi del bruciatore. Con riferimento alla Figura 15, l'evaporazione dell'acqua avviene per mezzo degli scambiatori EX1 ed EX3, mentre EX2 recupera il calore dal flusso dei gas in uscita da EX1. L'evaporazione dell'acqua è inoltre agevolata dal recupero di calore in eccesso dal WGSR, implementato utilizzando un'utilità specifica del programma. Tutti gli scambiatori sono simulati come moduli HeatX di Aspen Plus.

MIX1, MIX2 - miscelatori. Il miscelatore chiamato MIX1 ha il compito di miscelare l'acqua (vapore) con il combustibile in entrata nel SRR. Il miscelatore chiamato Mix2 ha il compito di miscelare il combustibile in entrata nel bruciatore. I miscelatori sono simulati con i moduli di Aspen Plus chiamati Mixer.

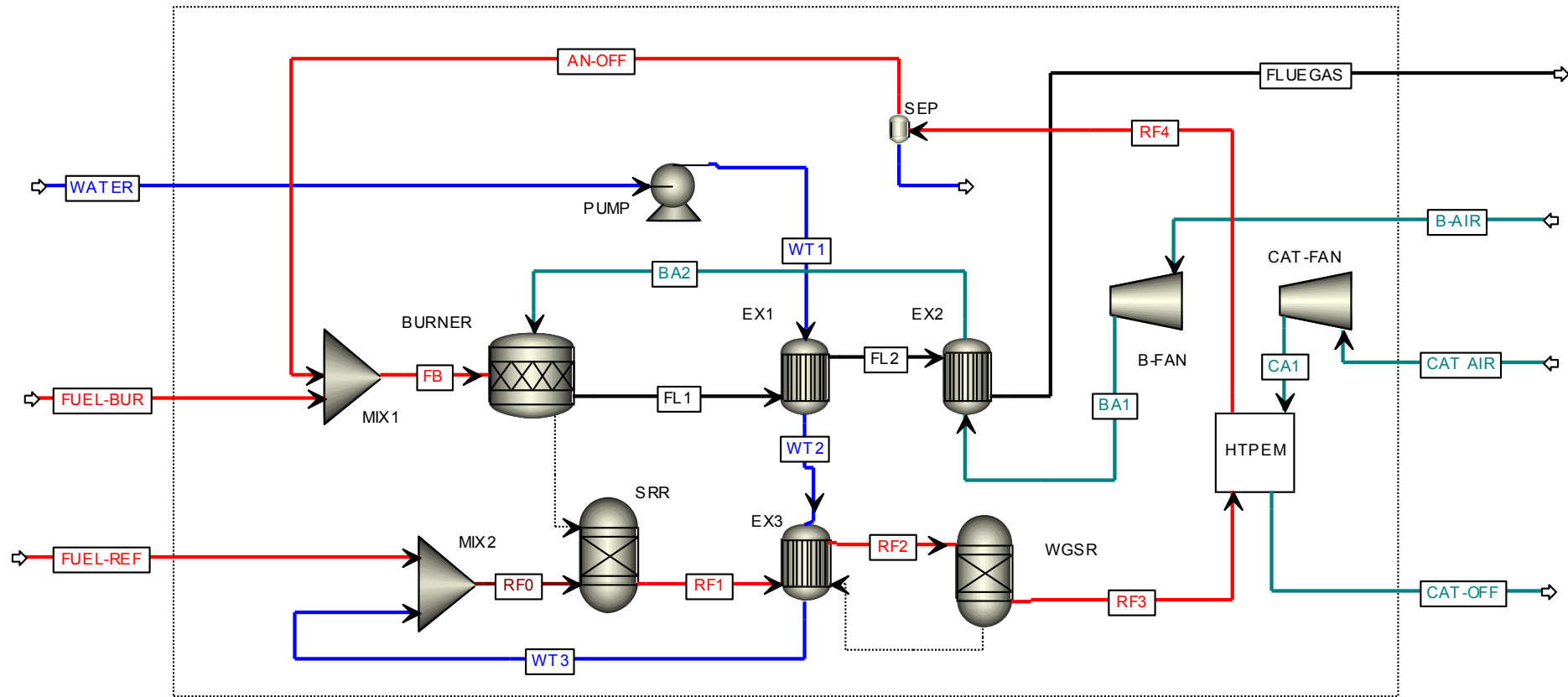


Figura 15. *Flowsheet* di Aspen Plus realizzato per simulare l'impianto.

## Simulazione di processo

SEP - separatore. Il ricircolo anodico è un gas ad alto contenuto di vapore (> 30%) che può inibire la combustione che avviene nel bruciatore. Il separatore chiamato SEP, ha lo scopo di eliminare il contenuto d'acqua (vapore) dal ricircolo. Per far questo la miscela viene raffreddata fino a temperatura ambiente. Il separatore è stato simulato con il modulo Heater di Aspen Plus.

La Tabella 5 riporta i nomi degli elementi mostrati in Figura 15, la loro funzione e il corrispondente modulo di Aspen Plus.

**Tabella 5. Elementi costituenti il *flowsheet* dell'impianto: descrizione della loro funzione e corrispondente modulo di Aspen Plus utilizzato. Riferimento alla Figura 15.**

Elemento	Funzione	Modulo di Aspen Plus
<b>BURNER</b>	bruciatore	RStoic
<b>SRR</b>	reattore di steam reforming	RGibbs
<b>WGSR</b>	reattore di Water Gas Shift	REquil
<b>EX1</b>	raffreddamento gas di scarico bruciatore - evaporazione acqua	HeatX
<b>EX2</b>	raffreddamento gas in uscita bruciatore – riscaldamento aria bruciatore	HeatX
<b>EX3</b>	raffreddamento gas in uscita SRR evaporazione acqua	HeatX
<b>MIX1</b>	miscelazione del combustibile e del ricircolo anodico	Mixer
<b>MIX2</b>	miscelazione del combustibile e dell'acqua di processo	Mixer
<b>PUMP</b>	pompa dell'acqua di processo	User2
<b>SEP</b>	separazione della condensa contenuta nel ricircolo anodico	Heater
<b>B-FAN</b>	ventilatore aria del bruciatore	User2
<b>CAT-FAN</b>	ventilatore aria catodo stack	User2
<b>HTPEM</b>	cella a combustibile	User2

## Simulazione di processo

Assunzioni relative ai flussi entranti nel sistema.

Il combustibile scelto per la simulazione è il gas naturale. In particolare si è considerata la composizione tipica del gas estratto nel nord Europa: CH<sub>4</sub> 90.07%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 4.87%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 1.34%, CO<sub>2</sub> 1.34%, N<sub>2</sub> 2.34%, He 0.03%; alla quale è associato il potere calorifico inferiore (LHV) pari a 792 kJ/mol. Il modello è facilmente modificabile in modo da poter operare con diversi combustibili e miscele. Affinché Aspen Plus possa risolvere il *flowsheet* è necessario definire i flussi in entrata nel sistema in termini di composizione, portata, temperatura e pressione. Per quanto riguarda la sezione di conversione è necessario definire i flussi di combustibile e acqua al reattore di *steam reforming* (FUEL-REF, WATER) e il flusso d'aria e di combustibile al bruciatore (B-AIR, FUEL-BUR). La portata di combustibile al reattore SRR è stata imposta, in modo da ottenere un eccesso d'idrogeno all'anodo della cella a combustibile pari a 1.2. La portata d'acqua fornita dalla pompa è calcolata in funzione dello *Steam to Carbon Ratio* secondo l'equazione (4). Lo *Steam to Carbon ratio* assunto è pari a 3.5. La portata di combustibile al bruciatore (FUEL-BUR), viene determinata mediante una funzione interna di Aspen Plus denominata, *design specification*, imponendo l'uguaglianza tra il calore prodotto dal bruciatore e il calore assorbito dal reattore SRR, considerando le perdite termiche verso l'ambiente dell'unità. Quest'ultime sono considerate pari a 100 W secondo quanto indicato dalle specifiche dell'unità di conversione [36]. La portata di flusso d'aria al bruciatore è stata calcolata imponendo un valore di eccesso d'aria al bruciatore pari a 1.3. Nel calcolo dei prodotti ottenuti durante la conversione del combustibile nei reattori SRR e WGSR sono stati considerati i seguenti elementi chimici: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, He.

I valori delle portate e delle temperature imposte nel punto di funzionamento nominale sono riportati in Tabella 9 al paragrafo 3.2.

**2.3.2. VALIDAZIONE DEL MODELLO DELL'UNITÀ DI CONVERSIONE**

La composizione della miscela ottenuta dal modello di simulazione è stata confrontata con i dati dichiarati dall'unità di conversione del combustibile. Il confronto è riportato in Tabella 6. La composizione ottenuta dalla simulazione è sufficientemente simile a quella dichiarata dal produttore.

## Simulazione di processo

**Tabella 6. Composizione del gas in uscita dai reattori SRR e WGSR. Confronto con la composizione dichiarata dal produttore dell'unità di riferimento[36].**

% Vol.	SRR	WGSR	WGSR <sub>(1)</sub>	WGSR <sub>(2)</sub>
H <sub>2</sub>	51.58	59.34	79.20	75-79
H <sub>2</sub> O	32.84	25.07	-	-
CH <sub>4</sub>	0.65	0.65	0.87	<1
CO	8.15	0.39	0.52	<1
CO <sub>2</sub>	6.78	14.54	19.41	20-23

(1) Composizione a secco.

(2) Composizione a secco dichiarata dal produttore dell'unità di riferimento.

## 2.4. MODELLIZZAZIONE DELLA CELLA A COMBUSTIBILE

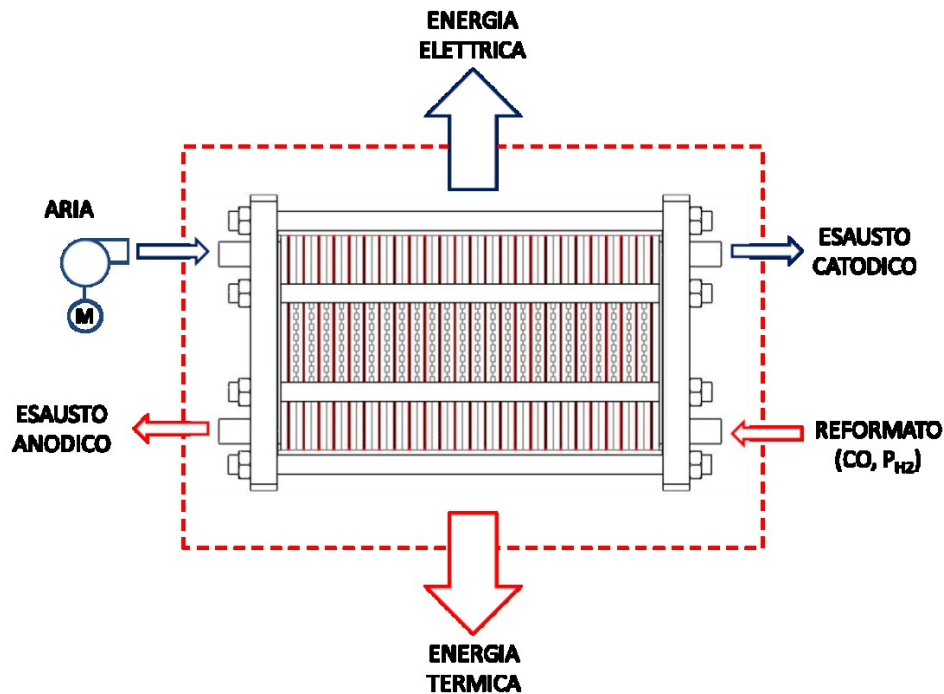


Figura 19. Cella a combustibile: schematizzazione dei flussi di materia e di energia.

### 2.4.1. OBIETTIVI

Con riferimento alla Figura 19, l'obiettivo della modellizzazione della cella a combustibile è di realizzare un algoritmo di calcolo zero dimensionale che possa permettere di prevedere la tensione fornita dallo *stack* in funzione di:

- contenuto di monossido di carbonio nel reformato;
- pressione parziale dell'idrogeno nel reformato;
- corrente da erogare.

L'algoritmo deve essere in grado, di determinare:

- tensione dello *stack* (potenza elettrica generata);
- potenza termica generata;
- composizione della miscela in uscita.

#### 2.4.2. STATO DELL'ARTE

I modelli di cella a combustibile polimerica possono suddividersi in due categorie: modelli analitici in cui l'attenzione è rivolta allo studio dei fenomeni elettrochimici e diffusivi della membrana e dello strato catalitico e modelli analitico-sperimentali il cui scopo è ottenere uno strumento matematico in grado di prevedere le prestazioni della cella in diverse condizioni operative. La seconda categoria di modelli è più facilmente integrabile nella simulazione dell'impianto e perciò è quella scelta in questo contesto. In letteratura sono diversi gli studi che trattano di celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura: ad esempio in [38] è descritto un modello bi-dimensionale che tiene conto delle perdite per *cross over* mentre in [39] il modello proposto si differenzia per la particolarità di potersi facilmente adattare a diverse tipologie di membrane. Altri modelli più dettagliati di celle HTPEM possono trovarsi in [40-43] dove sono considerati anche gli aspetti termici o in [44-46] in cui il modello sviluppato è tridimensionale.

I modelli sopra citati, però, considerano solo alcune condizioni operative della cella quali, ad esempio, la temperatura. In questo contesto, è fondamentale che le prestazioni calcolate siano funzione della composizione della miscela stessa. In tal senso, il modello descritto in [47,48] considera l'influenza del contenuto di monossido di carbonio ed è stato considerato come base per la modellizzazione della singola cella dello *stack*.

#### 2.4.3. IPOTESI

La Figura 16 rappresenta la curva di polarizzazione di una cella a combustibile generica [49]. In essa è possibile individuare 5 regioni:

- la regione (I) in cui sono dominanti le perdite per attivazione associate alla cinetica delle reazioni che avvengono agli elettrodi;
- la regione (II) in cui sono dominanti le perdite ohmiche. Esse includono le perdite associate alla resistenze, sia elettriche che ioniche, che si realizzano nell'elettrolita, nel catalizzatore e nelle interconnessioni dei vari elementi;
- la regione (III) in cui sono dominanti le perdite per concentrazione, associate alle limitazioni del trasporto di massa dei reagenti;
- la regione (IV) che rappresenta le perdite rispetto al potenziale teorico di equilibrio calcolato mediante l'equazione di Nernst. Queste perdite sono causate dal *cross over* dei reagenti attraverso la

## Simulazione di processo

membrana e da correnti parassite originate dal flusso di elettroni attraverso la membrana o da altri contaminanti;

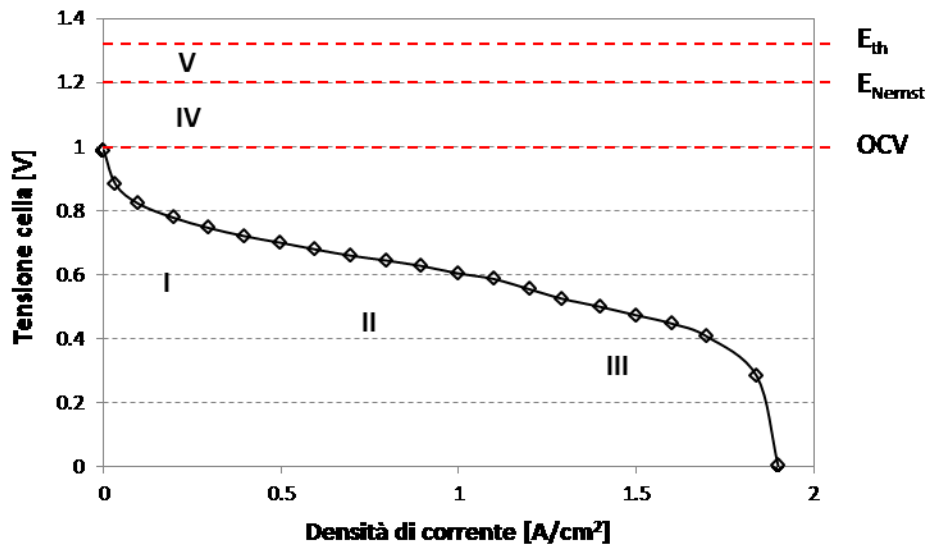
- la regione (V) rappresenta le perdite irreversibili rispetto alla tensione associata al contenuto termico del combustibile.

La tensione generata dalla cella in funzione della corrente erogata può essere calcolata come lo scostamento, rispetto alla tensione ideale di Nernst,  $E^0(T, P)$ , causato dalle polarizzazioni interne della cella [49]:

$$(5) E_{cell} = E^0(T, P) - \eta_{a,a} - |\eta_{a,c}| - \eta_r - \eta_{m,a} - |\eta_{m,c}| - \eta_x$$

Nell'equazione (5) le perdite per attivazione all'anodo e al catodo sono rappresentate rispettivamente da  $\eta_{a,a}$  e  $\eta_{a,c}$ ; le perdite ohmiche sono rappresentate da  $\eta_r$ , le perdite per concentrazione all'anodo ed al catodo sono rappresentate rispettivamente da  $\eta_{m,a}$  e  $\eta_{m,c}$ , mentre le perdite per *cross over* sono rappresentate da  $\eta_x$ .

Di seguito sono illustrate le ipotesi assunte nel modello.



**Figura 16. Curva di polarizzazione di una cella a combustibile generica. Indicazione delle regioni in cui sono predominanti le perdite: (I) di attivazione, (II) ohmiche, (III) di concentrazione e (IV) di *crossover*. La regione (V) rappresenta le perdite rispetto alla tensione associata al contenuto termico del combustibile**

- Tensione di Nernst. La tensione di Nernst è la tensione teorica ottenibile dalla cella in determinate condizioni di temperatura e pressione. Essa può essere calcolata secondo la seguente relazione:



## Simulazione di processo

$$(6) E^0(T, P) = \frac{-\Delta G^0(T)}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}}{a_{H_2O}}\right)$$

Nell'equazione (6),  $n$  è il numero di elettroni trasferiti nella reazione,  $F$  è la costante di Faraday,  $T$  è la temperatura,  $R$  è la costante dei gas. I termini  $a_{H_2}$ ,  $a_{O_2}$  e  $a_{H_2O}$  esprimono le attività termodinamiche dei rispettivi elementi: per l'ossigeno e l'idrogeno esse corrispondono con le rispettive pressioni parziali nei reagenti. L'attività dell'acqua, assumendo che la sua formazione abbia luogo sulla superficie del catalizzatore, può essere considerata pari a 1 [49].

- Perdite per attivazione. Le perdite per attivazione sono modellate mediante l'equazione di Butler Volmer. Rifacendosi a quanto descritto in [48], le perdite per attivazione sono distinte in perdite per attivazione al catodo e all'anodo. Le perdite per attivazione al catodo sono modellate semplificando l'equazione di Butler Volmer secondo Tafel in modo da ottenere la seguente espressione:

$$(7) \eta_{a,c} = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i + i_x}{i_0}\right),$$

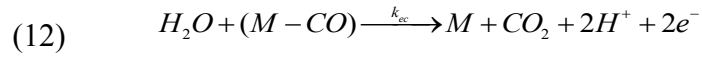
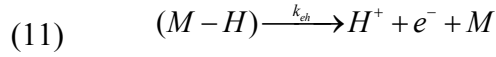
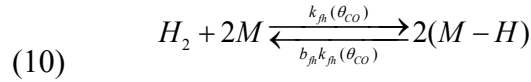
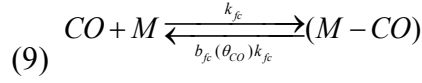
dove  $\alpha_c$  è il coefficiente di trasferimento di carica del catodo,  $i$  rappresenta la densità di corrente erogata dalla cella,  $i_x$  la corrente di cortocircuito (vedi perdite per *cross over*),  $i_0$  la corrente di scambio.

Le perdite per attivazione all'anodo sono calcolate in funzione della concentrazione di CO presente nel combustibile. In questo caso l'equazione di Butler Volmer è semplificata nella seguente espressione:

$$(8) \eta_{a,a} = \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}}\right),$$

dove  $k_{eh}$  è la costante di elettro-ossidazione dell'idrogeno mentre  $\theta_{H_2}$  rappresenta la frazione di superficie di catalizzatore sulla quale è stato adsorbito idrogeno e  $\alpha$  il fattore di simmetria. Le perdite per attivazione all'anodo sono quindi funzione di  $\theta_{H_2}$ . Il valore di  $\theta_{H_2}$  è calcolato utilizzando il modello sviluppato in [50] che descrive la cinetica di adsorbimento, deadsorbimento ed elettro-ossidazione del CO e dell'idrogeno sulla superficie del catalizzatore mediante le seguenti espressioni:

## Simulazione di processo



Dalle espressioni (9) - (12) è possibile derivare le seguenti relazioni:

$$(13) \quad \rho \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = 0$$

$$k_{fh}y_{H_2}p[1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}]^n - b_{fh}k_{fh}\theta_{H_2}^n - i = 0$$

$$(14) \quad \rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = 0$$

$$k_{fc}y_{CO}p[1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}] - b_{fc}k_{fc}\theta_{CO} - \frac{ik_{ec}\theta_{CO}}{2k_{eh}\theta_{H_2}} = 0$$

Le costanti  $k_{fh}$ ,  $k_{fc}$ ,  $k_{ec}$ ,  $k_{eh}$ ,  $b_{fc}$ ,  $b_{fh}$ , nelle equazioni (13) e (14) sono calcolate mediante le relazioni (15) e (16) :

$$(15) \quad k_{xy} = Ak_{xy} \cdot \exp\left(\frac{-Ek_{xy}}{R \cdot T}\right), \text{ dove } xy = fh, fc, ec, eh$$

$$(16) \quad b_{uv} = Ab_{uv} \cdot \exp\left(\frac{-Ek_{uv}}{R \cdot T}\right) \text{ dove } uv = fh, fc.$$

I valori dei fattori pre-esponenziali  $Ak_{xy}$ ,  $Ab_{uv}$  e delle energie di attivazione  $Ek_{xy}$ ,  $Ek_{uv}$  nelle equazioni (15) e (16) sono riportate in Tabella 7. Risolvendo, mediante metodo iterativo, il sistema formato dalle equazioni (13) e (14) è possibile ricavare il valore di  $\theta_{H_2}$ .

## Simulazione di processo

**Tabella 7. Valori dei fattori pre-esponenziali  $Ak_{xy}$ ,  $Ab_{uv}$  e delle energie di attivazione  $Ek_{xy}$ ,  $Eb_{uv}$  nelle equazioni (21) e (22).**

Valori dei fattori pre-esponenziali $Ak_{xy}$ , $Ab_{uv}$		
Costante di deadsorbimento CO, $Ab_{fc}$	8.817 $10^{12}$	bar
Costante di deadsorbimento H <sub>2</sub> , $Ab_{fh}$	2.038 $10^6$	bar
Costante di elettrossidazione CO, $Ak_{ec}$	3.267 $10^{18}$	A cm <sup>-2</sup>
Costante di elettrossidazione H <sub>2</sub> , $Ak_{eh}$	25607	A cm <sup>-2</sup>
Costante di adsorbimento CO, $Ak_{fc}$	94.08	A cm <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup>
Costante di adsorbimento H <sub>2</sub> , $Ak_{fh}$	2.743 $10^{24}$	A cm <sup>-2</sup> bar <sup>-1</sup>
Valori dell'energia di attivazione $Ek_{xy}$ , $Eb_{uv}$		
Costante di deadsorbimento CO, $Eb_{fc}$	127513	kJ/kmol
Costante di deadsorbimento H <sub>2</sub> , $Eb_{fh}$	47904	kJ/kmol
Costante di elettrossidazione CO, $Ek_{ec}$	196829	kJ/kmol
Costante di elettrossidazione H <sub>2</sub> , $Ek_{eh}$	3550	kJ/kmol
Costante di adsorbimento CO, $Ek_{fc}$	19045	kJ/kmol
Costante di adsorbimento H <sub>2</sub> , $Ek_{fh}$	1.899 $10^5$	kJ/kmol

- Perdite ohmiche. Le perdite ohmiche sono calcolate secondo la seguente relazione lineare:

$$(17) \quad \eta_r = (a_1 T + b_1) i ,$$

Il valore delle costanti  $a_1$  e  $b_1$  sono riportate in Tabella 8.

- Perdite per concentrazione. Sono espresse da un unico termine secondo la relazione:

$$(18) \quad \eta_m = \frac{R_{conc} i}{\lambda_c - 1}$$

L'equazione (18) mette in relazione le perdite per concentrazione,  $R_{conc}$ , in funzione della stechiometria al catodo  $\lambda_c$ . Le perdite per concentrazione sono espresse in funzione della temperatura tramite la relazione lineare:

$$(19) \quad R_{conc} = a_2 T + b_2.$$

## Simulazione di processo

Le costanti  $a_2$  e  $b_2$  sono riportate in Tabella 8.

- Perdite per cross over e correnti interne. Le perdite per *cross over* e correnti interne possono essere modellate ipotizzando che si manifestino come una corrente che si realizza anche quando la cella si trova a circuito aperto (*Open Circuit Voltage*, OCV). In tal senso, è stato incluso il termine  $i_x$  nell'equazione (7). Il valore di  $i_x$  è riportato in Tabella 8.

L'equazione finale della tensione della cella è la seguente:

$$E_{cell} =$$

$$(20) \quad E^0(T, P) - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i + i_x}{i_0} \right) - \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1} \left( \frac{i}{2k_{eh}\theta_{H_2}} \right) - (a_1 T + b_1) i - \frac{R_{conc} i}{\lambda - 1}$$

I valori delle costanti non specificate utilizzate in (20) sono riportate in Tabella 8.

**Tabella 8. Espressioni e costanti utilizzate nell'equazione (20).**

<b>Coefficiente di trasferimento di carica, <math>\alpha_c</math></b>	$a_0 T + b_0$	
<b>Densità di corrente di scambio, <math>i_0</math></b>	$a_3 e^{-b_3 T}$	A/cm <sup>2</sup>
<b>Perdite ohmiche, Rohmic</b>	$a_1 T + b_1$	$\Omega$
<b>Perdite per concentrazione, <math>R_{conc}</math></b>	$a_2 T + b_2$	$\Omega$
<b>a0</b>	$2.761 \times 10^{-3}$	K <sup>-1</sup>
<b>b0</b>	-0.9453	-
<b>a1</b>	$-1.667 \times 10^{-4}$	$\Omega$ K <sup>-1</sup>
<b>b1</b>	0.2289	$\Omega$
<b>a2</b>	$-8.203 \times 10^{-4}$	$\Omega$ K <sup>-1</sup>
<b>b2</b>	0.4306	$\Omega$
<b>a3</b>	$30.3 \times 10^3$	A
<b>b3</b>	-0.04368	-

## Simulazione di processo

Potenza erogata dallo stack. Una volta determinata la tensione della cella,  $E_{cell}$ , la potenza elettrica dello stack è pari a  $P_{el} = E_{cell} * I * n_{cell}$ , dove  $I$  è la corrente erogata, e  $n_{cell}$  è il numero di celle dello stack assunto pari a 100. La temperatura di funzionamento ipotizzata è di 160 °C.

Potenza termica generata. La potenza termica generata allo stack è calcolata come la differenza tra il contenuto termico dell'idrogeno utilizzato e la potenza elettrica generata. Si è tenuto conto inoltre del contenuto termico asportato dai flussi di massa di catodo e anodo assumendo come temperatura di uscita dei flussi 160 °C.

Composizione della miscela in uscita dallo stack. La composizione dei flussi in uscita dall'anodo e dal catodo dello stack è stata calcolata considerando i consumi teorici di ossigeno e idrogeno in funzione del punto di funzionamento impiegato.

#### 2.4.4. VALIDAZIONE DEL MODELLO DELLA CELLA

Le previsioni del modello della cella sono state confrontate con i dati sperimentali raccolti presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste e relativi a una cella a combustibile alimentata con syngas di composizione: H<sub>2</sub> 55.77% - CO 0.48% - CH<sub>4</sub> 0.55% - CO<sub>2</sub> 43.2% vol. La Figura 17 mostra il confronto tra le prestazioni calcolate dal modello e rilevate sperimentalmente.

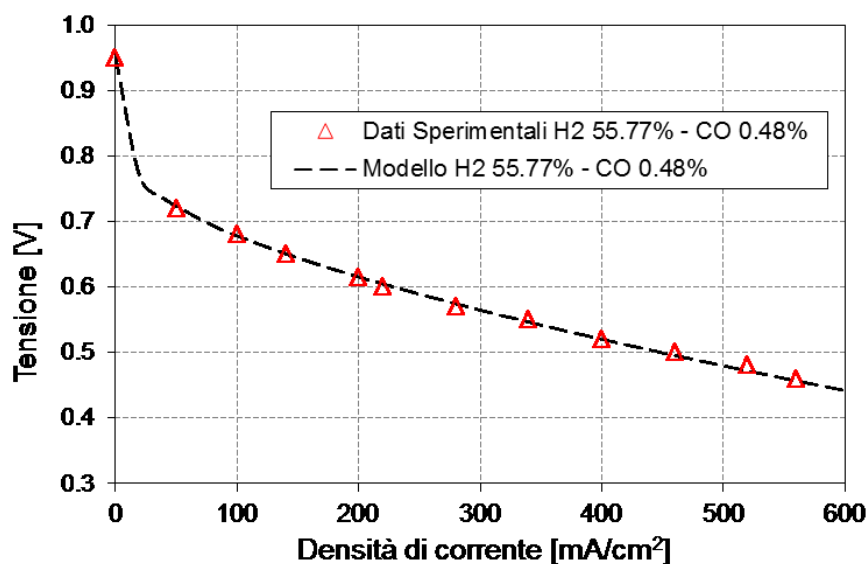


Figura 17. Confronto tra i valori previsti dal modello della cella e i dati sperimentali. Temperatura della cella 160 °C.

## 2.5. MODELLIZZAZIONE DELL'IMPIANTO DI ALIMENTAZIONE E CONTROLLO

L'impianto di alimentazione e controllo è composto da: una pompa per l'acqua, tre ventilatori ed un sistema di controllo. La modellizzazione di questi componenti è descritta di seguito, con riferimento alla Figura 15 del paragrafo 2.3.1.

PUMP- pompa dell'acqua. La pompa dell'acqua è stata simulata con il modulo User2 di Aspen Plus. Il modulo User2 permette di essere personalizzato con un codice fortran. Nel caso della pompa, il codice formulato permette di calcolare il consumo energetico, in termini di potenza elettrica, in funzione della portata d'acqua ottenuta. Per ricavare la relazione che lega la potenza elettrica con la portata dell'acqua, è stata caratterizzata sperimentalmente una pompa commerciale a membrana ottenendo la seguente relazione:

$$(21) \quad P_{\text{pump}} = 1.68E-0.3 \cdot Q^5 - 9.39E-0.3 \cdot Q^4 + 3.04E-02 \cdot Q^3 - 4.15E-01 \cdot Q^2$$

CAT-FAN - Perdite di carico circuito catodico – ventilatore aria stack. L'architettura che caratterizza lo *stack* influenza l'entità delle perdite di carico che si realizzano nel circuito di alimentazione dell'aria.

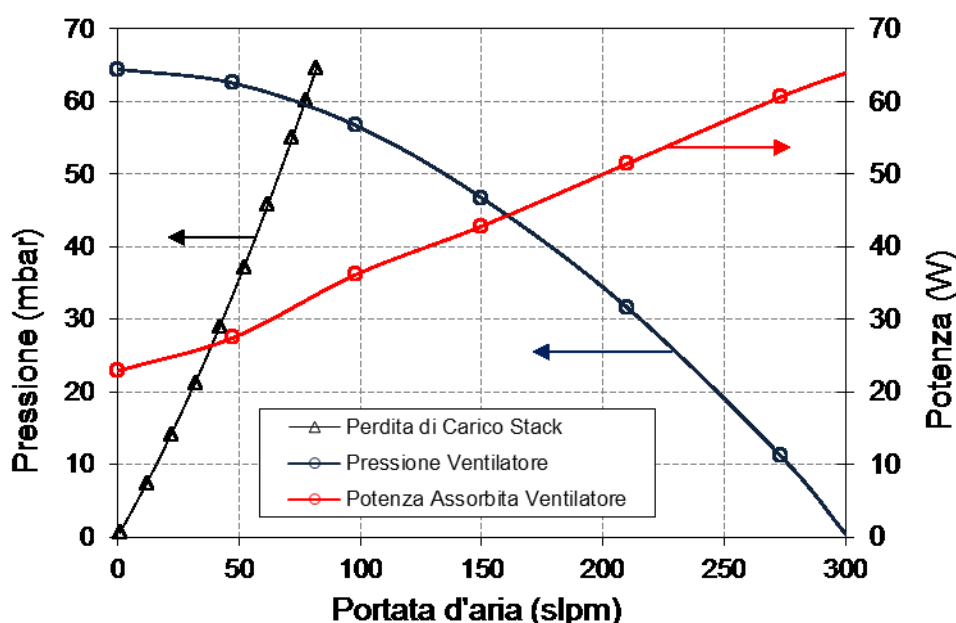


Figura 18. Caduta di pressione tipica per uno *stack* di celle a combustibile dalla potenza di 1 kW<sub>el</sub>. Curve caratteristiche del ventilatore d'aria centrifugo.

## Simulazione di processo

Perciò, in funzione della caduta di pressione, sarà necessario adottare un ventilatore centrifugo oppure un compressore volumetrico. La Figura 18 mostra la caduta di pressione in funzione della portata per un tipico *stack* da 1 kW<sub>el</sub>: per un eccesso d'aria  $\lambda = 2$  la portata d'aria varia tra 30 e 77 slpm. In questo caso le perdite di carico sono minime ed è possibile utilizzare un ventilatore centrifugo. Le caratteristiche del ventilatore scelto [51] sono riportate in Figura 18. Il ventilatore dell'aria dello *stack* è simulato implementando un modulo User2 nel *flowsheet* dell'impianto.

B-FAN, ventilatore aria bruciatore. Nel bruciatore, la portata d'aria di combustione dipende dalla composizione e dalla portata del combustibile, e dal valore dell'eccesso d'aria utilizzato. La potenza assorbita dal ventilatore d'aria del bruciatore è calcolata con un codice Fortran implementato in un modulo User2. Il codice riproduce la curva di assorbimento della potenza, mostrata in Figura 17, di un ventilatore centrifugo commerciale.

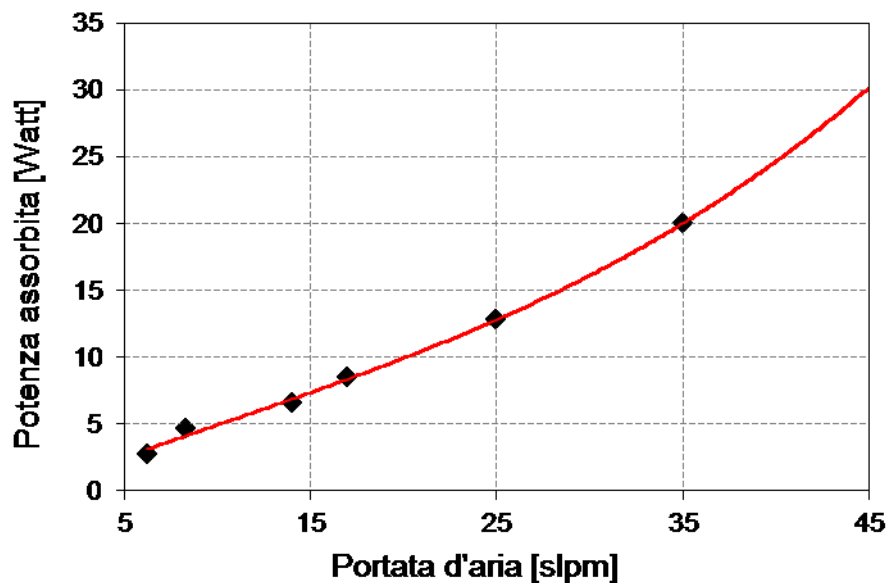
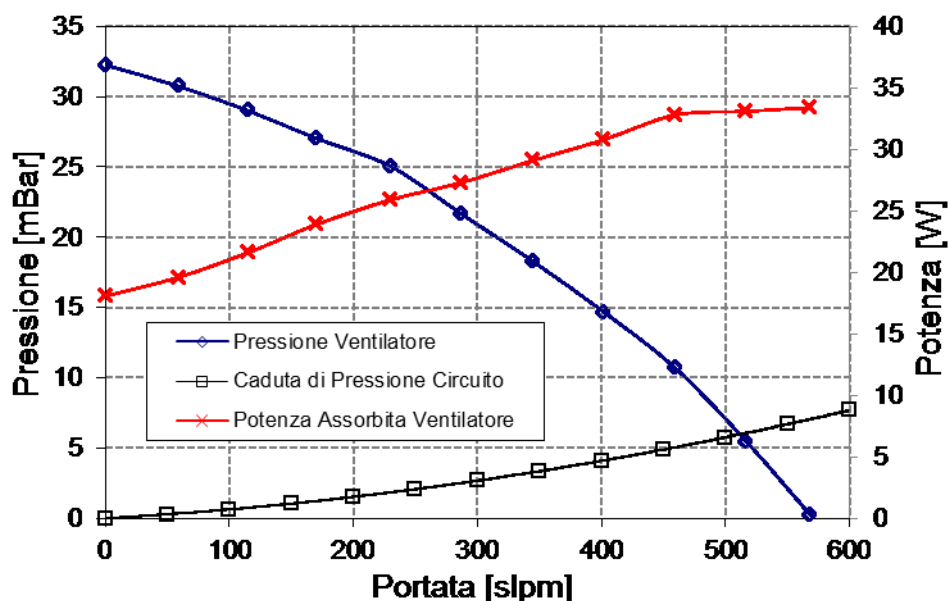


Figura 19. Ventilatore del bruciatore: rilievo della curva della potenza assorbita in funzione della portata d'aria.



**Figura 20.** Caduta di pressione assunta per il circuito di raffreddamento dello *stack*. Curve caratteristiche del ventilatore d'aria centrifugo scelto.

Ventilatore aria di raffreddamento. Il raffreddamento dello *stack* avviene mediante flussaggio d'aria attraverso i canali di raffreddamento ricavati nei piatti bipolari. La caduta di pressione misurata nel punto di funzionamento nominale è pari a 5 mbar corrispondenti ad una portata di 500 slpm. Le caratteristiche del ventilatore d'aria scelto sono riportate in Figura 20.

Sistema di controllo. Per valutare la potenza assorbita dal sistema di controllo ci si è riferiti al sistema di acquisizione dati e controllo utilizzato per le misurazioni sperimentali descritte nel capitolo 5. La potenza assorbita da questo sistema è ritenuta costante e pari a 27 W.



# 3

## **ANALISI ENERGETICA**

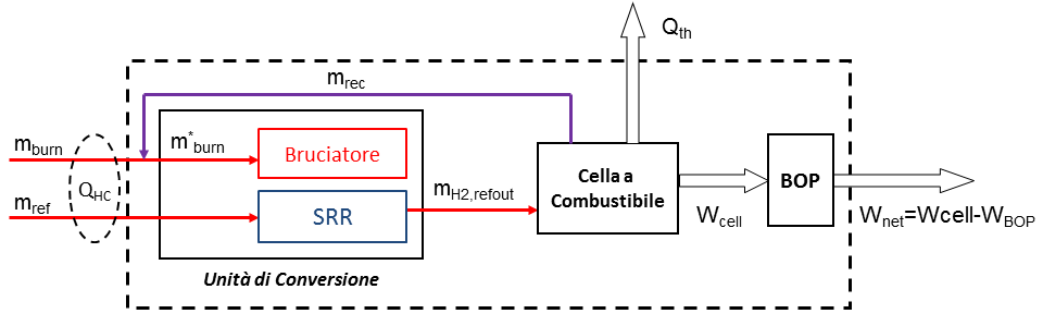
In questo capitolo il modello di simulazione di processo è utilizzato per compiere un'analisi energetica del sistema.

In particolare viene proposta un'equazione che consente di valutare il contributo sull'efficienza dei principali componenti del sistema.

Sono quindi presentati i valori dell'efficienza elettrica e termica calcolati in tre diversi punti di funzionamento: carico nominale; 75% del carico; 50% del carico.

Alla fine del capitolo le prestazioni del sistema sono confrontate con le prestazioni dei corrispettivi sistemi basati su tecnologie tradizionali e su celle a combustibile polimeriche a bassa temperatura.

### 3.1. ESPRESSIONE DELL'EFFICIENZA ELETTRICA DEL SISTEMA



**Figura 21. Schematizzazione dei flussi di massa e di energia considerati nel sistema.**

La Figura 21 schematizza i flussi di massa e di energia riguardanti il sistema analizzato. Definendo  $W_{net}$  la potenza elettrica netta e  $Q_{HC}$  il contenuto energetico del combustibile, l'efficienza elettrica del sistema,  $\eta_{el}$ , risulta essere:

$$(22) \quad \eta_{el} = \frac{W_{net}}{Q_{HC}}$$

L'equazione (22) può scriversi anche:

$$(23) \quad \eta_{el} = \frac{W_{net}}{Q_{HC}} = \frac{W_{cell} - W_{BOP}}{m_{ref}LHV_{m_{ref}} + m_{burn}LHV_{m_{burn}}}$$

Dove  $W_{cell}$  è la potenza erogata dalla cella e  $W_{BOP}$  è la potenza assorbita dal sistema di alimentazione e controllo;  $m_{ref}$  è la portata di combustibile al SRR,  $LHV_{m_{ref}}$  è il corrispondente potere calorifico inferiore,  $m_{burn}$  è la portata di combustibile entrante nel sistema e diretta al bruciatore e  $LHV_{m_{burn}}$  è il suo potere calorifico corrispondente.

L'equazione (23) può essere sviluppata in modo da includere le efficienze dei singoli componenti dell'impianto:

- efficienza dell'unità di conversione,  $\eta_{FP}$ ;
- efficienza della cella a combustibile,  $\eta_{FC}$ ;
- efficienza relativa al sistema di alimentazione e controllo,  $\eta_{BOP}$ .

## Analisi energetica

È necessario, però, definire un coefficiente, denominato  $\xi$ , che tiene conto dell'effetto del ricircolo anodico al bruciatore. Il coefficiente  $\xi$  viene introdotto con lo scopo di evitare di considerare un valore di efficienza dell'unità di conversione che non dipende dalle qualità intrinseche della stessa ma dipende dall'integrazione termica con la cella a combustibile (che avviene tramite il ricircolo anodico) e perciò dipendente dalle caratteristiche operative della cella a combustibile. L'equazione (23) diventa:

$$(24) \quad \eta_{el} = \eta_{FP} \cdot \eta_{FC} \cdot \eta_{BOP} \cdot \xi = \left( \frac{m_{H_2,refout} \cdot LHV_{H_2}}{m_{ref} \cdot LHV_{m_{ref}} + m_{burn}^* \cdot LHV_{m_{burn}^*}} \right) \cdot \left( \frac{W_{cell}}{m_{H_2,refout} \cdot LHV_{H_2}} \right) \cdot \left( \frac{W_{cell} - W_{BOP}}{W_{cell}} \right) \cdot \xi$$

Dove  $\xi$  è definito come:

$$(25) \quad \xi = \left( \frac{1}{1 - \frac{m_{rec} \cdot LHV_{rec}}{m_{burn}^* \cdot LHV_{m_{burn}^*} + m_{ref} \cdot LHV_{m_{ref}}}} \right)$$

Nelle equazioni (24) e (25)  $m_{H_2,refout}$  indica la portata d'idrogeno nel gas reformato,  $LHV_{H_2}$  indica il potere calorifico inferiore dell'idrogeno,  $m_{burn}^*$  indica la portata effettiva di combustibile che alimenta il bruciatore dell'unità di conversione e  $LHV_{m_{burn}^*}$  il corrispondente potere calorifico inferiore.  $m_{rec}$  indica la portata del ricircolo anodico e  $LHV_{rec}$  il suo potere calorifico inferiore.

La relazione (24) permette quindi di confrontare agevolmente due sistemi con qualità intrinseche dei componenti differenti. Questa relazione è stata pubblicata in [52].

### 3.2. DEFINIZIONE DELLA CONDIZIONE DI CARICO NOMINALE

La condizione di carico nominale è definita come la condizione alla quale la cella a combustibile eroga una potenza pari a 1 kW. I parametri della simulazione definiti dall'utente e calcolati dalla simulazione nella condizione di carico nominale sono riportati in tabella Tabella 9.

**Tabella 9. Parametri della simulazione definiti dall'utente nella condizione di carico nominale.**

Parametri relativi all'unità di conversione	
Steam to carbon ratio (S/C)	3.5
Portata d'acqua al SRR	0.75 l/h
Portata di combustibile al SRR	4.81 slpm
Portata di combustibile al bruciatore	1.23 slpm
Rapporto aria combustibile del bruciatore	1.3
Portata d'aria al bruciatore	28 slpm
Temperatura dello SRR	730 °C
Temperatura del WGSR	250 °C
Parametri relativi allo <i>stack</i> di celle	
Temperatura cella	160 °C
Portata d'aria al catodo	77 slpm
Caduta di pressione circuito catodico	58 mbar
Eccesso d'aria al catodo	2
Eccesso d'idrogeno all'anodo	1.2
Tensione singola cella dello <i>stack</i>	0.5 V
Densità di corrente singola cella dello <i>stack</i>	420 mA/cm <sup>2</sup>
Potenza elettrica	1046 W
Parametri relativi al sistema di alimentazione e controllo	
Potenza assorbita dal ventilatore aria catodo	32 W
Potenza assorbita dal sistema di controllo	27 W
Potenza assorbita dalla pompa d'acqua	4 W
Potenza assorbita dal ventilatore del bruciatore	19 W
Portata d'aria di raffreddamento dello <i>stack</i>	503 slpm
Potenza assorbita ventilatore raffreddamento <i>stack</i>	33 W

### 3.3. EFFICIENZA DELL'UNITÀ DI CONVERSIONE

L'efficienza dell'unità di conversione,  $\eta_{FP}$ , calcolata mediante la relazione:

$$(26) \quad \eta_{FP} = \left( \frac{m_{H_2,refout} \cdot LHV_{H_2}}{m_{ref} \cdot LHV_{m_{ref}} + m_{burn}^* \cdot LHV_{m_{burn}^*}} \right),$$

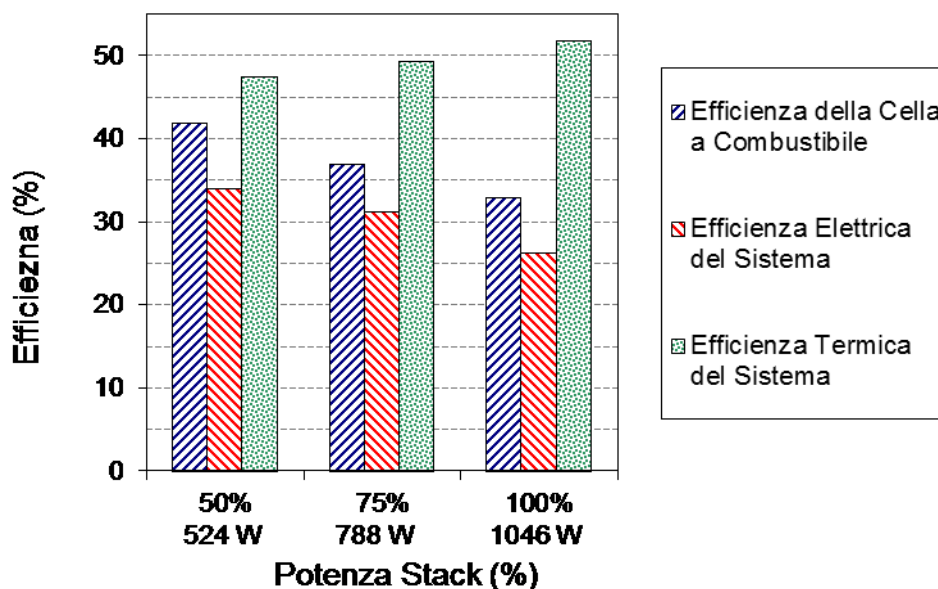
dipende dallo *steam to carbon ratio* adottato. Nel caso studiato, il rapporto S/C è costante e pari a 3.5. Questo valore è stato scelto in base alle indicazioni fornite dalla scheda tecnica dell'unità di conversione di riferimento [36]. Nel calcolare l'efficienza dell'unità di conversione nei vari punti di funzionamento si è assunto che il bruciatore possa essere modulato seguendo il carico termico richiesto. Nella realtà questa condizione è difficile da realizzare con un bruciatore tradizionale, tuttavia l'utilizzo di una combustione catalitica, caratteristica dell'unità di conversione considerata (vedi par. 2.2.1) favorisce questa condizione. Le perdite termiche, sono state considerate costanti e pari a 100 W [36]. In queste condizioni l'efficienza dell'unità di conversione risulta essere 78% e rimane sostanzialmente costante per tutti i carichi investigati.

### 3.4. EFFICIENZA DELLA CELLA A COMBUSTIBILE

L'efficienza della cella a combustibile è definita come:

$$(27) \quad \eta_{FC} = \left( \frac{W_{cell}}{m_{H_2,refout} \cdot LHV_{H_2}} \right).$$

E' chiaro che l'efficienza dipende dal punto di funzionamento scelto. Nel sistema considerato si è assunto che la tensione della singola cella nel punto di funzionamento nominale (tensione nominale) sia pari a 0.5 Volt. Questo valore è stato desunto dall'analisi della letteratura e dall'esperienza personale sviluppata durante le prove sperimentali e assunto come compromesso, in termini di efficienza, tra aspettative di vita operativa dello *stack* e densità di potenza erogata. A parità di superficie attiva considerata, scegliere una tensione nominale più bassa implica correnti elevate, densità di potenza maggiori ma efficienze minori mentre una tensione nominale elevata comporta un'efficienza maggiore ma una densità di potenza minore e quindi costi di produzione più elevati (*stack* più grandi). Come mostrato in Figura 22 a 0.5 Volt l'efficienza della cella è pari a 33% al 100% del carico, mentre a 50% del carico l'efficienza sale a 42%.



**Figura 22.** Efficienza elettrica e termica del sistema ed efficienza della cella a combustibile ai carichi considerati.

### 3.5. EFFICIENZA ELETTRICA DEL SISTEMA

L'efficienza elettrica del sistema in funzione del carico è rappresentata in Figura 22. Al carico nominale, il valore dell'efficienza elettrica è pari al 26% e diventa 34% a metà carico. La variazione è per la maggior parte attribuibile all'efficienza della cella.

### 3.6. EFFICIENZA TERMICA DEL SISTEMA

L'efficienza termica del sistema è definita come  $\eta_{th} = \frac{Q_{ex}}{Q_{HC}}$  dove  $Q_{ex}$  è il calore totale che può essere recuperato dal sistema. Si è assunto che  $Q_{ex}$  sia la somma del calore che può essere recuperato: dal raffreddamento dei gas di scarico del bruciatore, dal raffreddamento della cella a combustibile, dal raffreddamento dall'aria in uscita dal catodo dello *stack*. Tre scambiatori ad acqua sono stati implementati nell'impianto. Nel punto di funzionamento nominale le temperature dei flussi caldi in entrata negli scambiatori sono: 237 °C per lo scambiatore del gas di scarico del bruciatore, 140 °C per lo scambiatore di raffreddamento dello *stack* e 150 °C per lo scambiatore di raffreddamento dell'aria catodica in uscita dallo *stack*. All'uscita di ogni scambiatore è stato assunto che i flussi siano raffreddati a 55 °C. I valori dell'efficienza termica

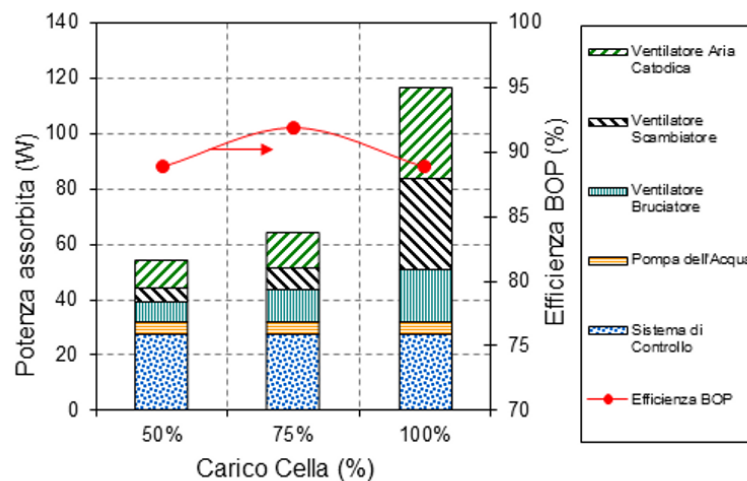
calcolati nei vari punti di funzionamento sono inclusi nella Figura 22. Al 50% del carico nominale l'efficienza termica è del 47%. A causa della diminuzione di efficienza della cella l'efficienza termica del sistema aumenta all'aumentare del carico, divenendo 52% al carico nominale.

### 3.7. POTENZA ASSORBITA ED EFFICIENZA DEL SISTEMA DI ALIMENTAZIONE E CONTROLLO

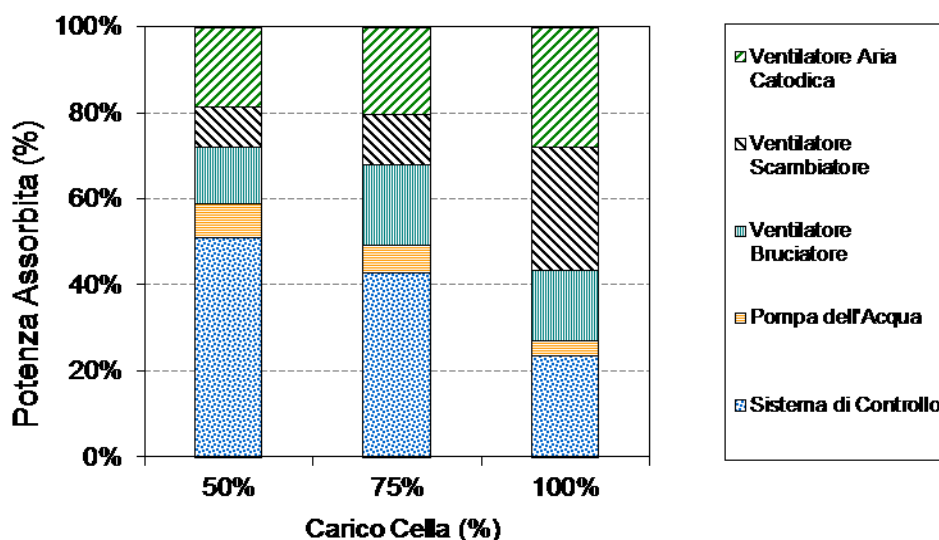
L'efficienza del sistema di alimentazione e controllo è definita da:

$$(28) \quad \eta_{BOP} = \left( \frac{W_{cell} - W_{BOP}}{W_{cell}} \right)$$

La Figura 23 mostra i consumi dei singoli componenti del sistema ausiliario ai diversi carichi considerati e il corrispondente effetto sull'efficienza sull'intero sistema ausiliario. Il consumo del sistema di controllo e della pompa dell'acqua è costante al variare del carico. La potenza richiesta dagli ausiliari è pari a 116 W, al carico nominale e 54 W al 50% del carico. Il valore dell'efficienza del sistema ausiliario  $\eta_{BOP}$  è pari a 89% al carico nominale e 90% al 50% del carico. La Figura 24 mostra l'impatto dei singoli componenti dell'impianto ausiliario ai carichi considerati: il ventilatore dell'aria catodica dello *stack* e quello di raffreddamento dello stesso sono i componenti che pesano maggiormente nel computo della potenza elettrica assorbita dal sistema ausiliario.



**Figura 23. Consumi degli ausiliari ed efficienza dell'impianto ausiliario ai carichi considerati**



**Figura 24.** Contributo, in termini di potenza assorbita, di ogni componente dell'impianto di alimentazione e controllo sulla potenza assorbita totale dell'impianto stesso.

### 3.8. CONSIDERAZIONI SUI RISULTATI OTTENUTI

La presente analisi verifica, in termini di efficienza, le potenzialità dei sistemi costituiti da celle HTPeM: tenendo conto della taglia dell'impianto i valori di efficienza calcolati sono in linea se non superiori alle corrispettive efficienze di sistemi basati su motori a combustione interna o turbine a gas. L'analisi descritta, inoltre, evidenzia come l'efficienza elettrica aumenti in condizioni di carico parziale. Il sistema di alimentazione e controllo ha, infatti, un peso limitato nel computo delle perdite elettriche del sistema (condizione, verificata anche in [53]): un sistema ottimizzato, quindi, potrebbe non essere un sistema concepito per lavorare al carico massimo ma piuttosto a un carico intermedio. In questo caso i picchi di potenza dovranno essere sostenuti da un opportuno sistema di accumulo energetico, costituito ad esempio da batterie, oppure da una strategia di controllo che consenta lo scambio energetico con la rete elettrica. E' interessante confrontare le caratteristiche dell'impianto analizzato con quelle dei sistemi, maggiormente sviluppati, basati su celle a combustibile polimerica a bassa temperatura. Il confronto può essere fatto in termini di:

- architettura del sistema;
- efficienza di conversione.



---

Analisi energetica

---

Nel primo caso, uno dei più importanti vantaggi dell'impianto proposto è la semplicità progettuale dell'unità di conversione del combustibile. La bassa tolleranza al CO, caratteristica delle celle LTPEM, implica, a valle del reattore di *steam reforming*, l'adozione di sistemi di purificazione aggiuntivi come, ad esempio, 2 stadi di *water gas shift* e un reattore di ossidazione preferenziale (PrOx). La semplicità dei sistemi HTPEM favorisce l'abbattimento dei costi necessario per una commercializzazione diffusa e, inoltre, rende il sistema potenzialmente più affidabile.

Nel confronto in termini di prestazioni, invece, la differenza maggiore tra i due sistemi è determinata dalla maggior efficienza intrinseca delle celle LTPEM. E' evidente che le celle LTPEM, alimentate con l'idrogeno puro hanno un'efficienza sensibilmente superiore alle HTPEM (vedi Figura 7 paragrafo 1.3.2). Questa differenza si riduce in parte quando il combustibile considerato è gas reformato. È interessante confrontare quindi i valori delle efficienze di sistema calcolati dal modello con quelli, disponibili in letteratura, relativi a sistemi LTPEM. Tuttavia, nel confronto, è necessario tener conto dell'architettura del sistema che influenza l'efficienza di conversione. Inoltre, gli studi in letteratura si differenziano per tipo di combustibile e taglia dell'impianto.

Ad esempio nel prototipo descritto in [54] l'architettura del sistema è simile a quella proposta in questo lavoro, il combustibile considerato è il gas naturale e la potenza elettrica è di 1 kW. Gli autori dichiarano che l'efficienza elettrica lorda del sistema è pari al 30%. Nel prototipo sperimentale realizzato in [55] la taglia dell'impianto considerata è pari a 5 kW<sub>el</sub>. Nel punto di funzionamento nominale l'efficienza è del 28% mentre ai carichi parziali l'efficienza elettrica raggiunge il 38%. Questi valori sono senz'altro confrontabili con quelli calcolati dal modello descritto in questo lavoro (26% al carico nominale, 34% al 50% del carico) dove si considerano celle con efficienza intrinseca sensibilmente più bassa.

Tuttavia i dati dichiarati dai sistemi commerciali presentano delle efficienze superiori: la Tabella 10 riporta i valori di potenza, efficienza elettrica e termica di alcuni sistemi micro cogenerativi LTPEM commerciali e i valori delle efficienze ottenuti dal sistema considerato in questo lavoro. In particolare i dati di efficienza relativi all'ultimo modello Panasonic [56] indicano un'efficienza elettrica pari al 40%, nettamente superiore a quella ottenuta dal sistema considerato in questa tesi. Tuttavia bisogna considerare che i sistemi elencati in Tabella 10 sono già avviati alla commercializzazione, ottimizzati e non ci sono

## Analisi energetica

indicazioni dettagliate relative all'architettura o al punto di funzionamento considerato.

L'efficienza elettrica del sistema HTPEM può essere aumentata mediante lo sviluppo di un'architettura mirata. In questo senso, importanti benefici possono essere ottenuti grazie ad un'integrazione termica più efficiente tra unità di conversione e *stack* come dimostrato in [33, 59].

**Tabella 10. Taglia e valori di efficienza elettrica e termica di alcuni sistemi micro-cogenerativi basati su celle a combustibile LTPEM presenti in commercio.**

	Combustibile	Carico nominale	Efficienza elettrica	Efficienza termica
<b>Panasonic [56]</b>	NG	750 W	40 %	50 %
<b>Toshiba [57]</b>	NG	700 W	35 %	45 %
<b>Baxi [58]</b>	NG	1500 W	32 %	53 %
<b>HTPEM*</b>	NG	1000 W	26%	52%
*Risultati del modello di simulazione.				

# PARTE II

---

## Analisi Sperimentale

---

# 4

## **CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI UNA CELLA POLIMERICA HTPEM**

Questo capitolo descrive la caratterizzazione sperimentale di una cella a combustibile polimerica ad alta temperatura realizzata presso il laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste.

Le prestazioni della cella sono state misurate a diverse temperature operative e con alimentando la cella con combustibili differenti. I dati raccolti sono stati utilizzati per validare il modello di simulazione descritto nel paragrafo 2.4 e permettono di determinare la miglior condizione cui operare la cella.

---

Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPEM

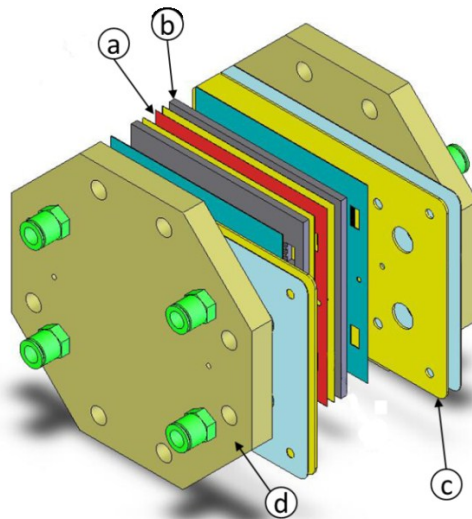
---

## 4.1. STATO DELL'ARTE E OBIETTIVI

Negli ultimi anni, gli studi inerenti alla caratterizzazione sperimentale di singole celle o *stack* HTPEM sono aumentati. Le ricerche si differenziano per la tipologia di membrana adottata, per l'architettura della cella o dello *stack* considerati e per le condizioni operative analizzate. Il rilievo della curva di polarizzazione e l'analisi spettroscopica d'impedenza sono generalmente le tecniche più utilizzate per descrivere le prestazioni e i parametri fisico-chimici caratteristici. La curva di polarizzazione è utilizzata nello studio descritto in [48], dove si considera una singola cella HTPEM alimentata con diverse miscele di gas simili a quelle ottenute da un'unità di processo basata sullo *steam reforming* di metanolo. Nello studio, inoltre, viene valutata l'influenza sulle prestazioni della stechiometria dell'aria catodica e della temperatura operativa. Gli autori indicano che, alla temperatura di 160 °C, la cella può essere alimentata con miscele contenenti fino al 2% di CO senza incidere in modo consistente sulle prestazioni. Un'analisi simile è presentata in [60] dove, è anche stimata numericamente la superficie di catalizzatore ricoperta da CO. I risultati confermano che, per temperature operative elevate, la superficie di catalizzatore occupata dal CO è minore. Per questo motivo, secondo gli autori, operando a temperature superiori a 180 °C, la cella investigata può tollerare percentuali di CO prossime al 5%. Negli studi descritti in [61-63] la spettroscopia d'impedenza è utilizzata per caratterizzare, rispettivamente, una singola cella e uno *stack* alimentati a idrogeno. In entrambi i casi, la caratterizzazione permette di valutare i parametri fisici del generatore come la resistenza elettrica e ionica della membrana. Questi dati hanno permesso agli autori la realizzazione di un modello per la previsione delle prestazioni in funzione della temperatura operativa considerata.

Lo scopo dell'analisi descritta in questo capitolo è la caratterizzazione di una singola cella HTPEM la cui architettura è stata progettata e realizzata presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Navale dell'Università degli Studi di Trieste. Lo strumento utilizzato per la caratterizzazione è la curva di polarizzazione. I dati raccolti sono stati utilizzati per determinare quali sono le migliori condizioni operative cui operare e per validare il modello di simulazione descritto nel capitolo 1.4.

## 4.2. ARCHITETTURA DELLA CELLA

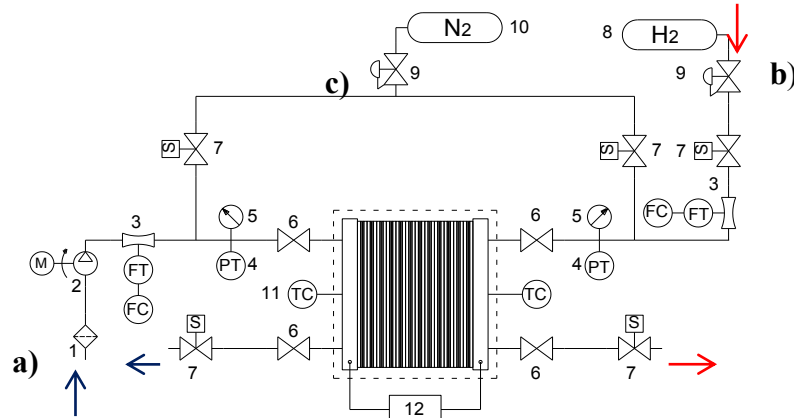


**Figura 25. Schematizzazione della cella utilizzata per il rilievo delle prestazioni: (a) MEA, (b) piatti monopolari (c) collettore di corrente, (d) piastre terminali.**

L'architettura della cella investigata è rappresentata schematicamente in Figura 25. La MEA (a), costituita da PBI e acido fosforico, è di tipo commerciale [17] ed è caratterizzata da una superficie attiva di  $50 \text{ cm}^2$  e uno spessore di circa  $860 \text{ }\mu\text{m}$ . Lo spessore della membrana è di  $60 \text{ }\mu\text{m}$  e il contenuto di acido fosforico è superiore a 95 wt%. Il carico di platino sullo strato catalitico è di  $0.75 \text{ mg/cm}^2$  al catodo e di  $1 \text{ mg/cm}^2$  all'anodo [27]. La MEA è posizionata tra due piatti monopolari (b) progettati e costruiti partendo da lastre in materiale composito [63] la cui temperatura operativa massima è di  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [63]. I piatti monopolari sono caratterizzati da una geometria a serpentina multipla che ha lo scopo di distribuire i reagenti sulla MEA. I collettori di corrente sono costituiti da fogli di rame rivestiti d'oro (c). La MEA e i piatti monopolari sono separati da guarnizioni meccaniche che hanno lo scopo di evitare sia la *cross over* dei reagenti tra i condotti, sia la dispersione di essi nell'ambiente. Due piastre terminali esterne in acciaio inox (d) garantiscono una pressione di contatto adeguata tra i vari elementi. Le piastre terminali sono unite da 8 viti passanti i cui dadi sono avvitati applicando una coppia di serraggio pari a  $7 \text{ Nm}$ . Il riscaldamento della cella avviene tramite delle resistenze elettriche applicate sulle piastre terminali. L'isolamento termico è garantito da un tessuto in fibra di vetro che avvolge completamente la cella. Architetture della cella differenti rispetto a quella presentata e sviluppate dall'autore sono presentate in [64].

## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPeM

## 4.3. BANCO PROVA



**Figura 26. Schematizzazione del banco prova utilizzato per la caratterizzazione sperimentale della cella.**

Il banco prova è stato sviluppato presso il Dipartimento dell'Università ed è in grado di rilevare le prestazioni di celle e *stack* fino a potenze elettriche di circa 300 W. La rappresentazione schematica del banco è riportata in Figura 26. Riferendosi alla Figura 26 si osservano:

- a) il circuito dell'aria, con i seguenti componenti: filtro (1), compressore (2), misuratore e controllore di portata (3), trasduttore di pressione (4), regolatore di pressione (5), valvola intercettazione (6), elettrovalvola di intercettazione (7);
- b) il circuito del combustibile, idrogeno nel caso considerato, con i seguenti componenti: bombola di idrogeno (8), regolatore di pressione (9), elettrovalvola di intercettazione (7), misuratore e controllore di portata (3), trasduttore di pressione (4), regolatore di pressione (5), valvola intercettazione (6), elettrovalvola di intercettazione (7);
- c) il circuito d'inertizzazione, con i seguenti componenti: bombola d'azoto (10), regolatore di pressione (9), elettrovalvola a solenoide (7).

La cella è collegata a un carico elettrico (12) modello TTi LD330 [65] mentre la temperatura operativa è misurata mediante due termocoppie (11) poste all'interno di due fori realizzati nello spessore dei piatti terminali. La portata dell'aria catodica è rilevata con un misuratore termico modello Sierra C100 Smart-Track, da 0-50 slpm, precisione  $\pm 1\%$  FS, tempo di risposta 300 ms. La portata d'idrogeno è rilevata con un misuratore termico del tipo Bronkhorst EL-Flow F-201CV, da 0-20 slpm, precisione  $\pm 0.8\%$  VL  $\pm 0.2\%$  FS e tempo di

## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPeM

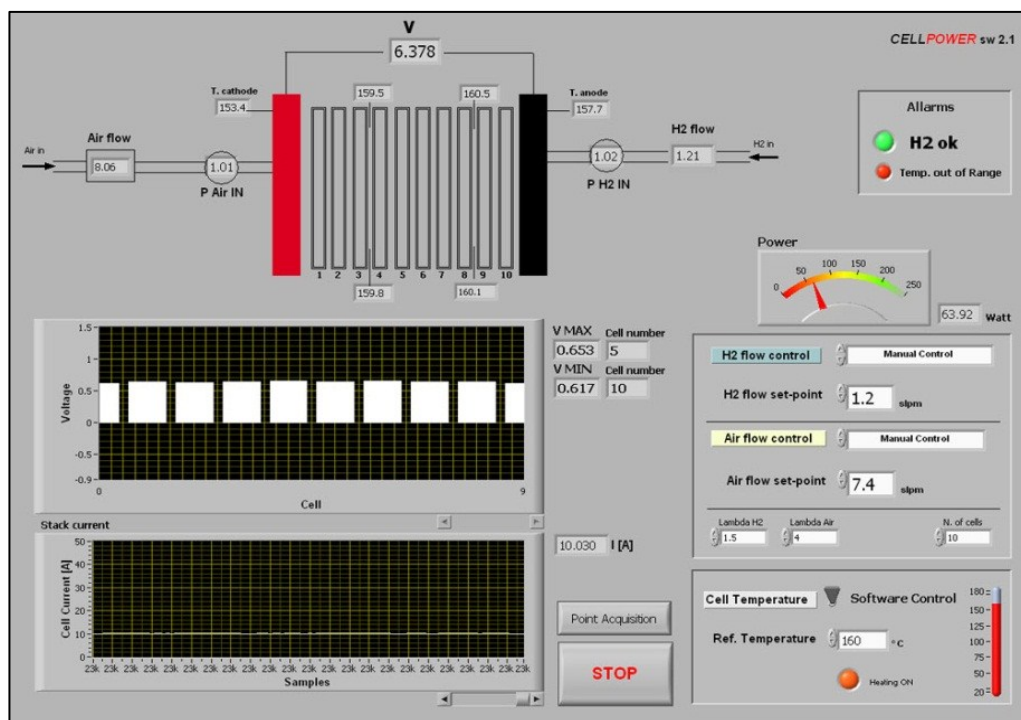
**Tabella 11. Caratteristiche dei moduli utilizzati nel sistema di acquisizione dati e controllo.**

Modulo	Caratteristiche	Funzione
NI 9201 Input analogico	8 canali $\pm 10V$ 12 bit, 500 kS/s	DAQ: voltaggio celle, portate reagenti, corrente stack, monitoraggio perdite idrogeno
NI 9206 Input analogico	16 canali differenziali $\pm 10V$ 16 bit, 250 kS/s	DAQ: voltaggio celle
NI 9203 Input analogico	8 canali 4-20 mA 16 bit, 200 kS/s	DAQ: pressione reagenti
NI 9211 Input termocoppia	4 canali 24 bit	DAQ: temperature reagenti, temperature celle
NI 9263 Output analogico	4 canali $\pm 10V$ 16 bit, update time 9.5 $\mu s$	Controllo: portate reagenti, elettrovalvole alimentazione idrogeno e spurgo anodico
NI 9474 Output digitale	8 canali output delay time 1 $\mu s$	Controllo: portata aria di raffreddamento

risposta di 500 ms. La gestione del sistema di acquisizione e controllo è basata sul *real-time* controller CompactRIO 9004 interfacciato ad un PC con processore Intel Pentium 4 2.8 GHz dotato di 2.5 Gb RAM. Il controller *real time* è collegato a diversi moduli dedicati per *input* analogico, misure di temperature, *output* analogico, e *output* digitale. Le caratteristiche dei moduli installati e le loro funzioni sono riportate in Tabella 11. Il *software* di gestione è stato sviluppato in ambiente LabView. I dati acquisiti possono essere visualizzati attraverso l'interfaccia grafica, come evidenziato nella Figura 27. La stessa interfaccia è utilizzata per imporre i parametri di funzionamento al sistema di controllo. I controlli delle portate possono avvenire sia in maniera automatica, in relazione alla corrente erogata dalla cella, sia impostando il valore prescelto manualmente. La temperatura della cella è regolata con un controllo di tipo on/off. I controlli digitali sono utilizzati per aprire e chiudere le valvole d'ingresso dei reagenti e dello spurgo anodico. Tutti i dati visualizzati sono salvati in un file di testo. Il software realizzato consente, in particolare, di modificare la portata dei reagenti al variare del carico della cella in modo automatico permettendo di mantenere un rapporto stechiometrico prefissato durante il funzionamento, condizione necessaria per eseguire delle prove ripetibili. La descrizione completa del banco prova è stata pubblicata in [66].



## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPeM



**Figura 27.** Schermata del software realizzato per l'acquisizione dati e controllo.

#### 4.4. METODOLOGIA

Come suggerito dal produttore della MEA, per garantire la ripetibilità delle misure, la cella deve essere condizionata per un periodo di 100 ore (periodo di attivazione). In questo periodo la corrente erogata e la temperatura della cella sono mantenute costanti ai valori di, 10 A e 160 °C. La Figura 28 mostra l'andamento della tensione misurata durante il periodo di condizionamento: dopo 100 ore di attivazione, la tensione generata dalla cella è aumentata di 40 mV rispetto al valore misurato inizialmente. L'incremento di prestazioni è sostanzialmente originato da una redistribuzione dell'elettrolita all'interno della MEA tuttavia altri meccanismi contribuiscono all'aumento delle prestazioni per come descritto in [67,68].

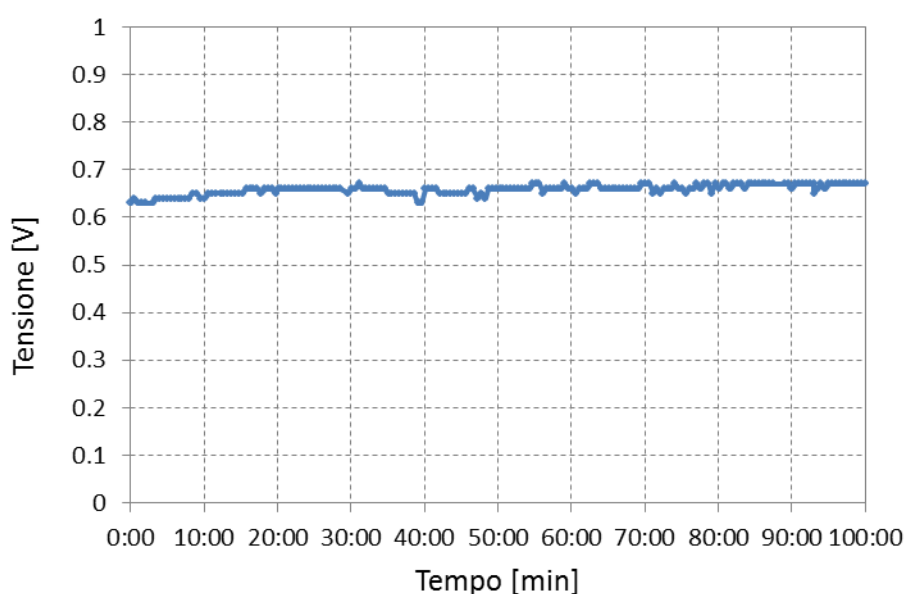
Le prestazioni della cella nelle diverse condizioni operative sono state valutate mediante il rilievo della curva di polarizzazione. La curva di polarizzazione è stata acquisita partendo dalla condizione di OCV e incrementando il carico con un passo massimo di 2 A fino a raggiungere una tensione minima non inferiore a 0.4 V. Il rapporto stechiometrico utilizzato è pari a 1.2 all'anodo e 2 al catodo. I reagenti non sono stati umidificati. Le curve di polarizzazione sono state misurate operando con idrogeno puro e 5 miscele di gas. Le composizioni

### Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPEM

delle miscele sono riportate in Tabella 12. Le miscele #1-4 hanno una composizione simile a quella di una miscela ottenuta dallo *steam refoming* di metanolo e si differenziano per il contenuto di CO. Queste miscele sono state utilizzate per valutare l'effetto del CO sulle prestazioni della cella. La miscela #5 è simile a quella ottenuta da un'unità di conversione del combustibile alimentata a gas naturale tranne che per il contenuto di CO<sub>2</sub>. Quest'ultimo è volontariamente più elevato e il suo valore compensa l'assenza del vapor d'acqua. La miscela #5 si differenzia dalle miscele #1-4 per la presenza del metano e per un minor contenuto d'idrogeno. Questa miscela è stata utilizzata per validare il modello numerico della cella illustrato nel capitolo 1.4.

**Tabella 12. Composizione delle miscele utilizzate per la caratterizzazione.**

Nome Miscela	Composizione
Idrogeno	99.9999 H <sub>2</sub>
Miscela #1	0.5% CO, 29.5% CO <sub>2</sub> , 70.0% H <sub>2</sub>
Miscela #2	1.0% CO, 29.0% CO <sub>2</sub> , 70.0% H <sub>2</sub>
Miscela #3	1.5% CO, 28.4% CO <sub>2</sub> , 70.0% H <sub>2</sub>
Miscela #4	2.0% CO, 28.0% CO <sub>2</sub> , 70.0% H <sub>2</sub>
Miscela #5	0.5% CO, 43.2% CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> 0.5%, 55.7% H <sub>2</sub>



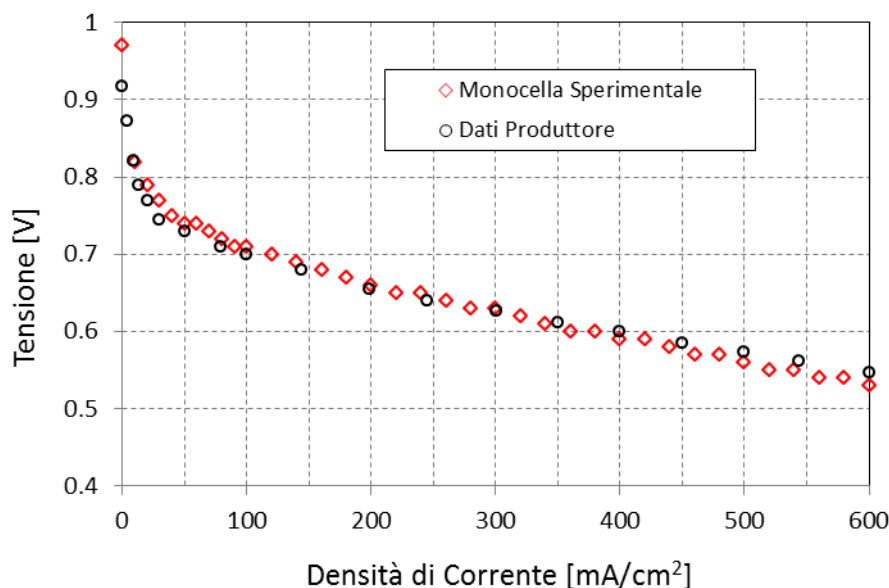
**Figura 28. Andamento della tensione della cella durante il periodo di condizionamento della MEA. Corrente erogata 10 A. Temperatura 160 °C.**

## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPEM

## 4.5. TEST CON IDROGENO

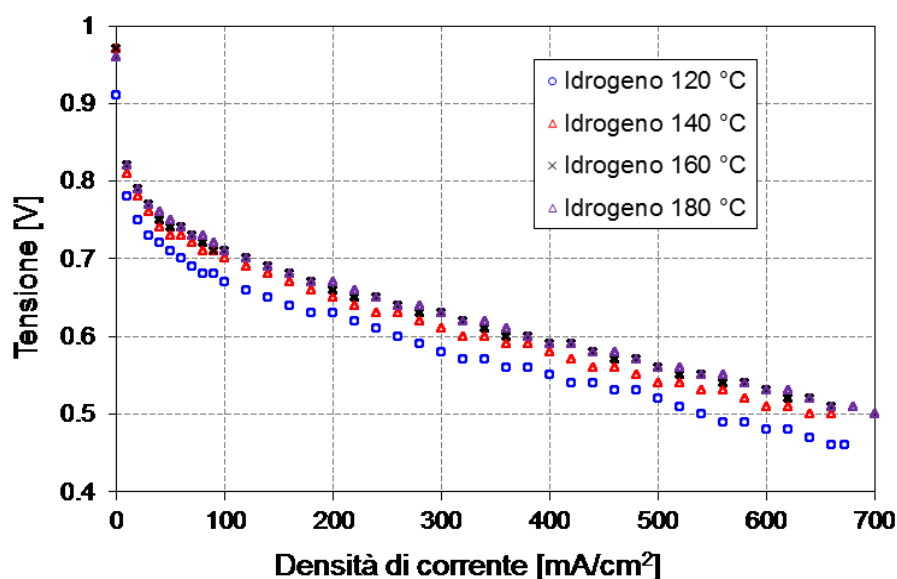
**Verifica dell'architettura della cella a combustibile.** La Figura 29 mostra la curva di polarizzazione misurata alimentando la cella con idrogeno puro a 160° C. Nella stessa figura è inclusa la curva di polarizzazione indicata dal fornitore della MEA rilevata nelle stesse condizioni operative: la curva sperimentalmente è in buon accordo con quella fornita dal produttore. Tale accordo verifica la bontà progettuale della cella realizzata presso il Dipartimento. A titolo di esempio la potenza erogata dalla cella a 0.6 V è di 11 W mentre a 0.5 Volt è di 16 W. L'efficienza di conversione teorica, calcolata considerando il contenuto termico dell'idrogeno, è pari a 48% a 0.6 V e 40% a 0.5 V.

**Effetto della temperatura.** L'aumento della temperatura operativa aumenta la conduttività ionica dell'elettrolita e favorisce la cinetica delle reazioni riduzione al catodo [69] e, per questo motivo, aumenta le prestazioni della cella. L'influenza della temperatura sulle prestazioni della cella alimentata a idrogeno è stata valutata nell'intervallo 120–180 °C. La Figura 30 mostra le curve di polarizzazione rilevate.



**Figura 29. Curve di polarizzazione misurata sulla cella sperimentale: confronto con curva di polarizzazione del produttore della membrana. Temperatura 160 °C. Combustibile idrogeno.**

## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPEM



**Figura 30. Effetto della temperatura di funzionamento sulle prestazioni della cella. Combustibile idrogeno.**

Nell'intervallo 120 °C–160 °C la temperatura influisce significativamente sulle prestazioni. Considerando, ad esempio, un punto di funzionamento pari a 0.6 V, la densità di corrente passa da 260 mA/cm<sup>2</sup> operando a 120 °C, a 360 mA/cm<sup>2</sup> operando a 160 °C. Ciò implica, per una cella da 50 cm<sup>2</sup>, passare da una potenza di 7.8 W a una di 10.8 W, una variazione percentuale del 38%. La variazione di prestazioni, nell'intervallo di densità di corrente investigato, è meno significativa aumentando la temperatura da 160 °C a 180 °C. Ad esempio, alla tensione di 0.6 V l'incremento, in termini percentuali, della densità di potenza è del 5%. Si osserva quindi che, nel caso dell'idrogeno, operare a temperature superiori a 160 °C provoca un aumento poco significativo delle prestazioni. Considerando inoltre che l'incremento della temperatura aumenta la velocità di degradazione della MEA [69,70] si può assumere che, nel caso considerato, temperature operative superiori a 160 °C non sono raccomandate.

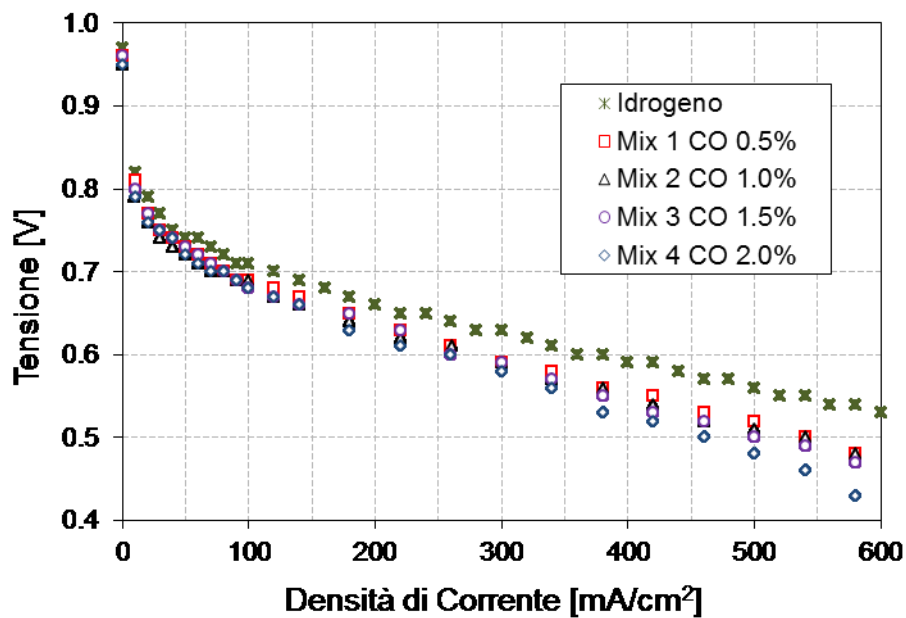
## 4.6. TEST CON MISCELE

### 4.6.1. EFFETTO DEL CONTENUTO DI MONOSSIDO DI CARBONIO

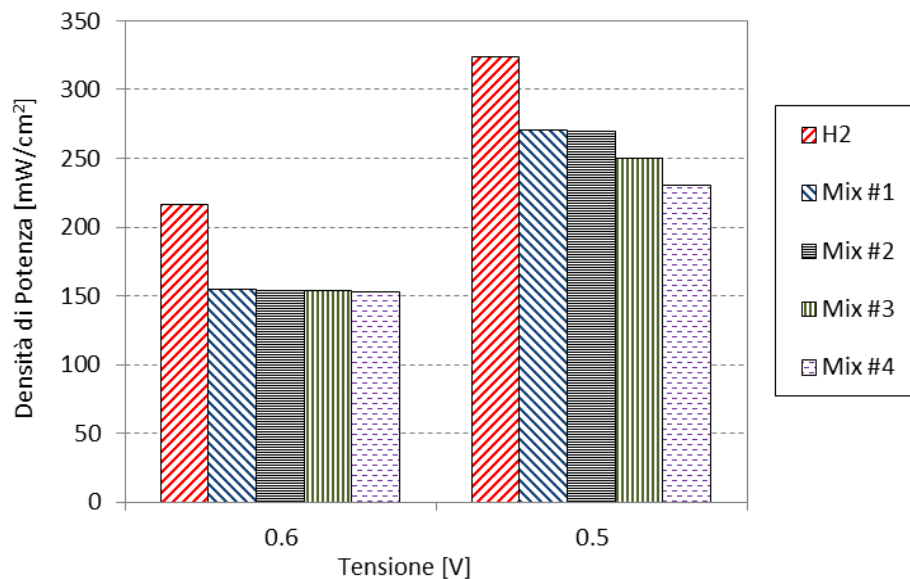
La Figura 31 mostra le curve di polarizzazione misurate alla temperatura di 160 °C alimentando la cella con le miscele #1-4. Nella stessa figura è riportata la curva di polarizzazione della cella alimentata con idrogeno puro. Come ci si

## Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPeM

aspetta, rispetto all'idrogeno, le prestazioni della cella alimentata con miscele contenenti CO sono inferiori.



**Figura 31.** Effetto della concentrazione del CO sulle prestazioni della cella. Temperatura 160 °C. Combustibili: idrogeno, Mix #1, Mix #2, Mix #3, Mix #4.



**Figura 32.** Densità di potenza erogata dalla cella alla tensione di 0.6 V e 0.5 V. Temperatura 160 °C. Combustibili: idrogeno, Mix #1, Mix #2, Mix #3, Mix #4.

### Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPem

La Figura 32 illustra le differenze, in termini di prestazioni, misurate operando alla tensione di 0.6 V e a 0.5 V. A 0.6 V, la potenza generata dalla cella alimentata a idrogeno è di  $216 \text{ mW/cm}^2$ , mentre la potenza dalla cella alimentata con una qualsiasi delle miscele considerate è di circa  $154 \text{ mW/cm}^2$ , inferiore del 29% in termini percentuali. Si osserva quindi che per basse intensità di corrente la differenza di prestazioni rispetto all'idrogeno non cambia al variare del contenuto di CO. Alla tensione di 0.5 V il valore della densità di potenza riferita all'idrogeno è di  $324 \text{ mW/cm}^2$ . Questo valore diminuisce a  $270 \text{ mW/cm}^2$  per miscele con contenuto di CO inferiore all'1.5% (miscele #1 e #2) mentre scende a  $250 \text{ mW/cm}^2$  e  $230 \text{ mW/cm}^2$  per le miscele con contenuto di CO pari a 1.49% e 2% rispettivamente (miscele #3 e #4). Si può osservare, quindi, che alle alte densità di corrente la differenza di prestazioni dipende maggiormente dal contenuto di CO del combustibile.

#### 4.6.2. EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Le reazioni che avvengono nel comparto anodico della cella sono di dissociazione e adsorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore e la sua successiva ossidazione elettrochimica. Quando l'anodo è alimentato da un gas contenente CO si verifica contemporaneamente il suo adsorbimento desorbimento e ossidazione elettrochimica. Questo processo sfavorisce le reazioni dell'idrogeno in quanto i siti catalitici disponibili vengono occupati dal CO. L'adsorbimento e il desorbimento del CO sulla superficie del catalizzatore dipendono significativamente dalla temperatura. Temperature più elevate favoriscono il desorbimento del CO [71,72]. Per questo motivo, la temperatura influenza le prestazioni della cella. La Figura 33 mostra l'effetto della temperatura sulle prestazioni della cella alimentata con la miscela #1 (0.5% CO). Come ci si aspetta, in presenza di CO, la temperatura influisce significativamente sulle prestazioni. Ad esempio, operando a  $160^\circ\text{C}$  e 0.6 V la densità di potenza generata è di  $153 \text{ mW/cm}^2$  mentre a  $120^\circ\text{C}$  la densità è  $84 \text{ mW/cm}^2$ , inferiore del 46% in termini percentuali. Nello stesso punto di funzionamento, a  $180^\circ\text{C}$  la densità di potenza è di  $204 \text{ mW/cm}^2$ , pari a un incremento percentuale del 33% rispetto a  $160^\circ\text{C}$ . In presenza di CO, quindi, la temperatura operativa determina significativamente le prestazioni della cella. Un incremento della temperatura può quindi sopperire almeno in parte alle riduzioni delle prestazioni causate dal CO. Ad esempio operando con idrogeno a  $160^\circ\text{C}$  e 0.5 V la potenza erogata dalla cella è di  $324 \text{ mW/cm}^2$  mentre, alla stessa tensione ma alla temperatura di  $180^\circ\text{C}$  alimentando la cella con la miscela #1 la potenza erogata è di  $310 \text{ mW/cm}^2$ , in termini percentuali solo il 13% in meno.

Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPeM

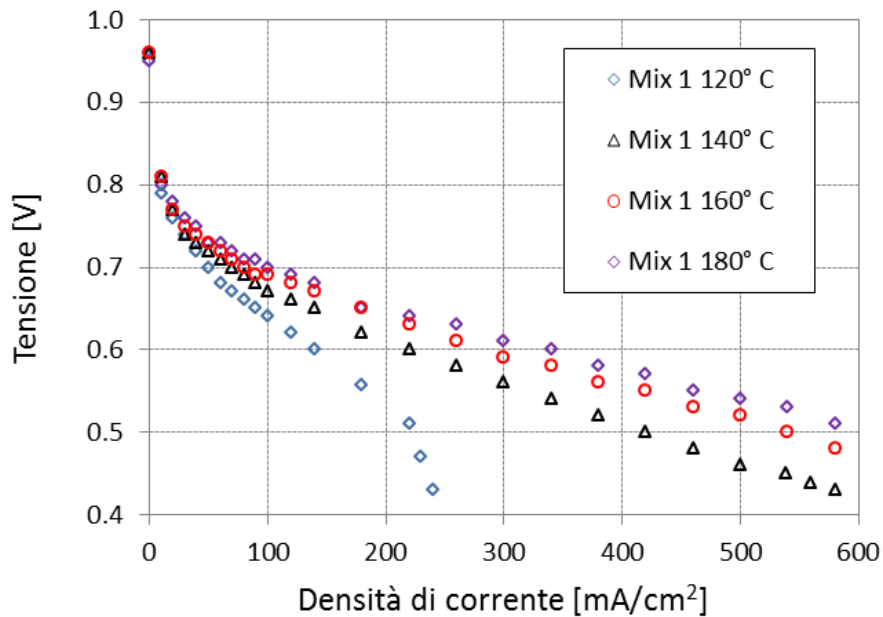


Figura 33. Effetto della temperatura sulle prestazioni della cella. Combustibile Mix #1.

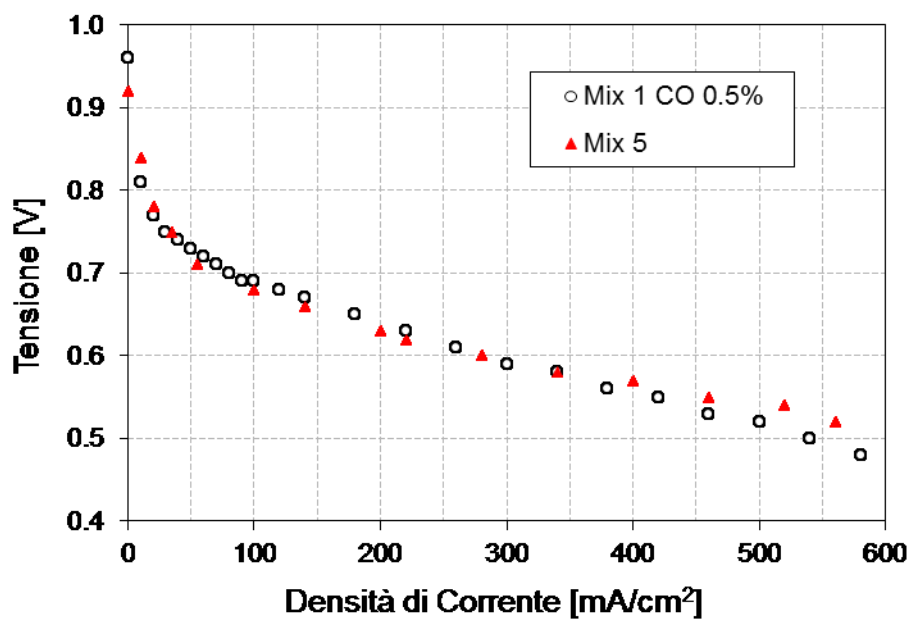


Figura 34. Confronto tra le prestazioni rilevate alimentando la cella con la miscela #5 e #1. Temperatura operativa: 160 °C

---

Caratterizzazione sperimentale di una cella HTPEM

---

**4.6.3. PRESTAZIONI DELLA CELLA ALIMENTATA CON MISCELA PROVENIENTE DA *STEAM REFORMING* DI GAS NATURALE.**

Con lo scopo di validare i dati ottenuti dal modello di simulazione (vedi capitolo 1.4, paragrafo 2.4.4), la cella sperimentale è stata alimentata con un gas la cui composizione è simile a quella ottenuta da un'unità di conversione del combustibile basata sullo *steam reforming* di gas naturale (miscela #5). Rispetto alla miscela #1 la miscela #5 contiene metano ed è caratterizzata da un contenuto d'idrogeno inferiore. La Figura 34 mostra la curva di polarizzazione misurata con la miscela #5 e con la miscela #1. Come si può osservare, le due curve seguono un andamento simile sebbene non coincidente. In particolare, la prima parte della curva (densità di correnti  $< 300 \text{ mA/cm}^2$ ) rilevata alimentando la cella con la miscela #5 è leggermente inferiore alla curva (densità di correnti  $> 400 \text{ mA/cm}^2$ ) riferita alla miscela #1. Al contrario, la seconda parte della curva mostra una tendenza superiore a quella riferita alla miscela #1. Queste differenze rientrano all'interno del margine di errore della misura per cui, per valutare l'effetto della composizione differente della miscela è necessaria un'indagine più approfondita (ad esempio spettroscopia di impedenza).

**4.7. OSSERVAZIONI SUI RISULTATI OTTENUTI**

I dati raccolti in questa campagna di sperimentazione verificano le potenzialità dell'architettura della cella a combustibile realizzata presso il Dipartimento. Le prestazioni misurate, infatti, sono in accordo con i dati disponibili in letteratura per la stessa tipologia di MEA [37,48]. Nel funzionamento con idrogeno, è stato possibile indicare la temperatura operativa ottimale in termini di compromesso tra prestazioni e deterioramento della MEA:  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . E' stato, inoltre, valutato l'effetto del contenuto di CO nel combustibile sulle prestazioni della cella evidenziando l'importante ruolo della temperatura operativa: alla temperatura di  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , possono essere tollerate concentrazioni di CO inferiori al 2% con conseguenze significative ma sostenibili sulle prestazioni. Inoltre l'incremento di temperatura da  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  permette di ristabilire la perdita di prestazioni misurata operando con contenuti di CO pari a 0.5% vol.; le prestazioni della cella sono state inoltre misurate alimentando la cella con una miscela simile a quella ottenuta da un processo di *steam reforming* di gas naturale. I dati ricavati sono stati utilizzati per la messa a punto del modello descritto nel capitolo 1.4. Parte di questo lavoro è stato pubblicato in [73].



# 5

## **ANALISI SPERIMENTALE E TEORICA DI UN IMPIANTO DI GENERAZIONE ELETTRICA ALIMENTATO A GPL**

In questo capitolo viene descritta l'analisi sperimentale di un impianto alimentato a GPL e costituito da un'unità di conversione del combustibile basata sullo *steam reforming* e una singola cella HTPEM.

L'analisi è suddivisa in tre parti: nella prima parte viene analizzato il transitorio di avviamento del sistema, nella seconda parte viene analizzato il funzionamento del sistema in condizioni stazionarie, nella terza parte viene valutata l'efficienza elettrica con l'ausilio del modello di simulazione precedentemente descritto.

---

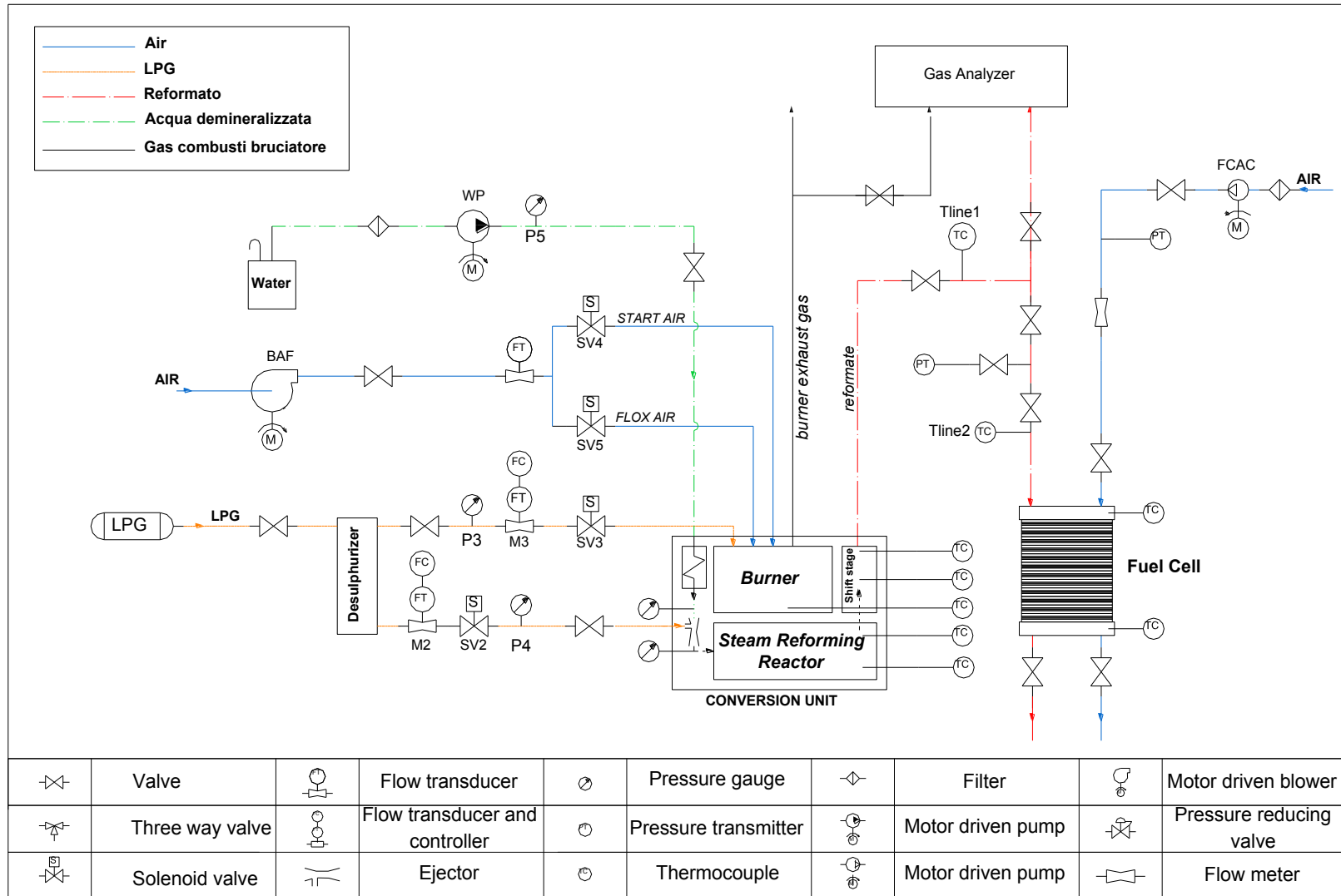
Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

---

## 5.1. STATO DELL'ARTE E OBIETTIVI

Negli ultimi anni, la diffusione degli studi numerici di sistemi costituiti da celle HTPEM alimentate con combustibili tradizionali è aumentata significativamente [33-35]. Non è questo il caso degli studi sperimentali: sebbene alcune aziende già propongano questo tipo di sistemi, gli studi sperimentali sono poco diffusi e la maggior parte delle informazioni reperibili in letteratura è a scopo divulgativo piuttosto che tecnico. Tuttavia, i dati disponibili permettono di valutare le taglie degli impianti considerate, i tipi di combustibili utilizzati e le efficienze elettriche raggiunte. Tra le aziende coinvolte nello sviluppo di sistemi basati su celle HTPEM, la statunitense Plug Power [74] sta sviluppando un sistema micro cogenerativo ideato per il mercato residenziale e denominato "GenSys Blue". Il sistema è costituito da un *reformer* autotermico alimentato a gas naturale, da una cella HTPEM e da un bruciatore supplementare. Sono specificate tre taglie d'impianto comprese tra i 3 e gli 8 kW<sub>el</sub>. In condizioni nominali l'efficienza elettrica dichiarata è del 30%. In [75, 76] l'analisi sperimentale riguarda l'integrazione di uno *stack* HTPEM con un sistema di conversione del combustibile alimentato a JP-8 per un'applicazione di tipo militare. La taglia del sistema è 10 kW<sub>el</sub>. Nei test descritti viene verificata la capacità dell'impianto di operare per 500 h senza significative perdite di prestazioni. In condizioni stazionarie, il sistema di conversione genera un gas il cui contenuto di CO è inferiore all'1%. Non sono disponibili indicazioni sull'efficienza elettrica. Il sistema proposto in [77], invece, utilizza come combustibile di alimentazione il metanolo. Questa soluzione è interessante poiché l'integrazione termica tra cella HTPEM e unità di conversione è notevolmente semplificata. Gli autori dimostrano la possibilità di realizzare un sistema la cui caratteristica principale è l'elevata densità di potenza, parametro critico delle applicazioni portatili. Recentemente, in ambito commerciale, è stato sviluppato un sistema simile [78] di taglia pari a 350 W<sub>el</sub>. L'efficienza elettrica di picco dichiarata è del 40%.

Nei seguenti paragrafi sono descritti i primi risultati ottenuti dall'analisi sperimentale di un sistema costituito da un'unità di conversione del combustibile basata sullo *steam reforming* e una singola cella HTPEM.



**Figura 35. Schematizzazione dell'impianto sperimentale**

## 5.2. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

Il sistema è costituito da un'unità di conversione del combustibile di tipo commerciale e da una singola cella polimerica ad alta temperatura. Le caratteristiche dell'unità di conversione e della cella corrispondono con quelle in precedenza presentate rispettivamente al paragrafo 2.2.1 e al paragrafo 4.2.

## 5.3. BANCO PROVA

Il banco prova è stato sviluppato presso il Dipartimento dell'Università ed è in grado di rilevare le prestazioni di sistemi fino potenze elettriche di circa 400 W. La rappresentazione schematica del banco è riportata in Figura 35. In particolare si osserva il circuito di alimentazione del GPL, dell'acqua e dell'aria relativi all'unità di conversione e il sistema di alimentazione dell'aria della cella. I principali parametri monitorati/controllati dal sistema sono:

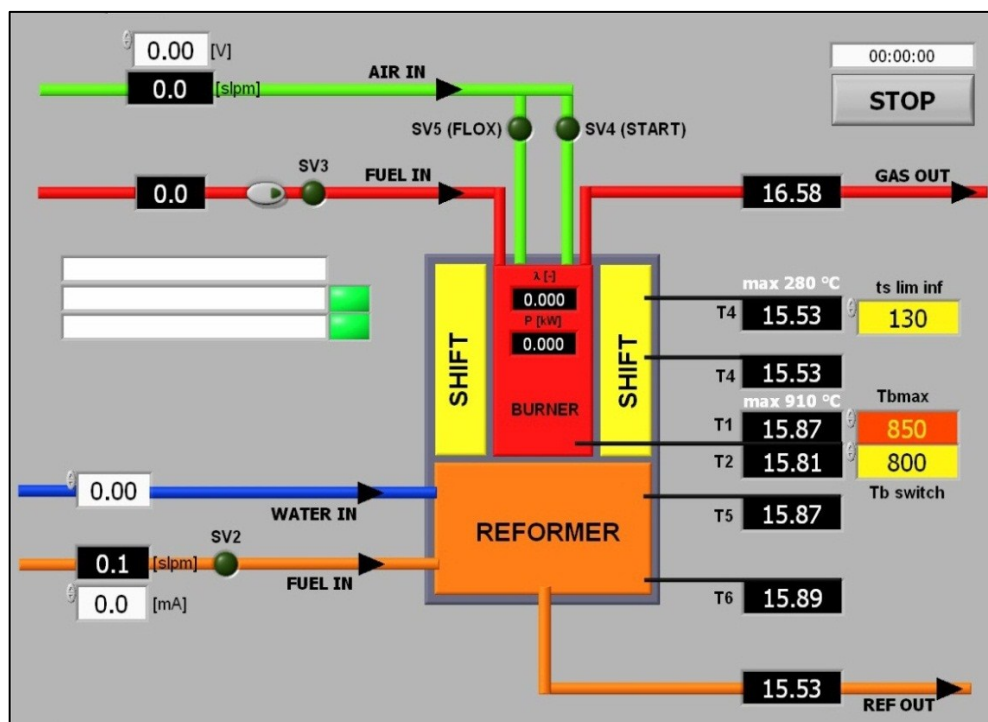
- portata e pressione di combustibile alla linea di conversione;
- portata e pressione dell'acqua alla linea di conversione;
- portata e pressione di combustibile al bruciatore;
- portata d'aria al bruciatore;
- temperatura bruciatore;
- temperatura reattore di *steam reforming*;
- temperatura reattore di *water gas shift*;
- portata d'aria alla cella;
- temperatura cella a combustibile;
- contenuto di CO del reformato.

La composizione del gas reformato è misurata:

- in termini di contenuto di CO. Per mezzo di un analizzatore di gas commerciale in linea;
- in termini di composizione a secco, mediante il rilievo di campioni analizzati al gas cromatografo.

La gestione del sistema di controllo e monitoraggio è affidata a un *controller real-time* CompactRIO 9004 interfacciato ad un PC. Il controller è collegato a diversi moduli dedicati per input analogico, misure di temperature, *output* analogico, e *output* digitale. I dati acquisiti possono essere visualizzati e controllati attraverso un'interfaccia grafica appositamente creata.

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica



**Figura 36. *Screen capture* dell'interfaccia realizzata per il controllo e l'acquisizione dati dell'impianto. Scheda relativa all'unità di conversione.**

L'interfaccia è caratterizzata da 3 schede operative: la prima è relativa all'unità di conversione, la seconda alla cella a combustibile e la terza è relativa ai parametri di configurazione. La scheda relativa al controllo e monitoraggio dell'unità di conversione è mostrata in Figura 36. Il sistema permette di implementare facilmente nuove logiche di controllo al variare della composizione del combustibile impiegato e del profilo operativo della cella. Il sistema, inoltre, impedisce automaticamente manovre errate dell'operatore che comprometterebbero l'integrità del sistema. La descrizione completa del banco prova è stata pubblicata in [79].

## 5.4. METODOLOGIA

L'analisi è suddivisa in due parti. Nella prima viene studiato il transitorio di accensione del sistema analizzando:

- i profili di temperatura dei reattori, operando con potenze termiche al bruciatore pari a  $2.7 \text{ kW}_{\text{th}}$  e  $3 \text{ kW}_{\text{th}}$  ;
- la composizione del gas reformato in termini di contenuto di CO dal momento dell'immissione dei reagenti alla stabilizzazione .

### Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

---

Nella seconda parte viene studiato il funzionamento del sistema in condizioni stazionarie. In particolare sono analizzati:

- l'influenza dello *steam to carbon ratio* sul contenuto di CO nel gas reformato secco in un intervallo S/C compreso tra 2.2 e 3.8.
- le prestazioni della cella mediante il rilievo delle curve di polarizzazione operando a S/C= 2.7, S/C=3.3 e S/C=3.5;

## 5.5. ANALISI DEL TRANSITORIO DI ACCENSIONE

Il tempo di avvio del sistema è uno dei parametri critici in alcuni tipi di applicazioni come, ad esempio, quelle di *backup power*. Normalmente i sistemi costituiti da celle polimeriche alimentate a idrogeno sono caratterizzati da tempi di avvio piuttosto brevi. Non è il caso dei sistemi integrati *stack* di celle - unità di conversione. In questo caso i tempi di avvio sono significativamente maggiori. La causa è imputabile all'inerzia termica caratteristica dei reattori chimici dall'unità di conversione. Essi devono raggiungere la temperatura ottimale per garantire una composizione idonea del gas reformato. In particolare, nell'unità considerata, la temperatura del reattore di *steam reforming* (SRR) deve essere superiore ai 650 °C, mentre la temperatura del reattore di *water gas shift* (WGSR) deve essere superiore ai 180 °C. L'architettura di questi due componenti è determinante per ridurre l'inerzia termica e diminuire il tempo di accensione dell'unità. L'unità di conversione investigata è dotata di un riscaldatore elettrico per il WGSR che, secondo le specifiche del costruttore, consente di ridurre notevolmente il tempo di avvio globale. Tuttavia il riscaldatore richiede l'utilizzo di energia elettrica fornita dall'esterno all'impianto. Per questo motivo, nei test effettuati, si è scelto di considerare come fonte di calore solamente il bruciatore. I profili di temperatura dei reattori dell'unità di conversione nella fase di avviamento del sistema sono mostrati in Figura 37. Il caso illustrato è riferito a una potenza termica al bruciatore pari a 2.7 kW<sub>th</sub>. Si osserva che il reattore di WGSR è il più lento a riscaldarsi e per questo determina il tempo di avviamento dell'unità: il WGSR raggiunge la temperatura operativa (180 °C) 90 minuti dopo l'accensione del bruciatore. Al raggiungimento della temperatura operativa è possibile immettere i reagenti nel sistema. E' importante osservare che la temperatura del bruciatore è una temperatura di riferimento utilizzata per il controllo del sistema e non l'effettiva temperatura del reattore.

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

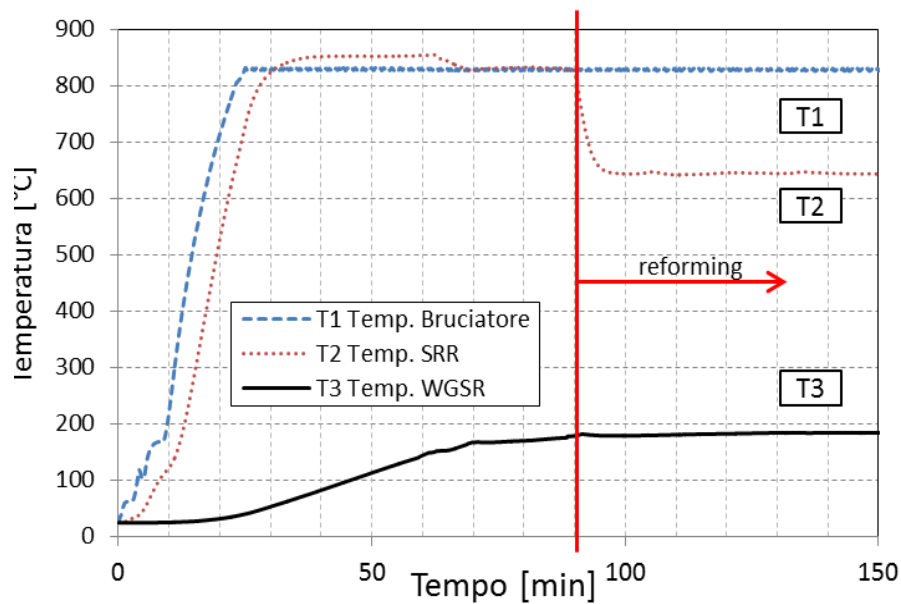


Figura 37. Transitorio di accensione dell'unità di conversione del combustibile. Andamento della temperatura del bruciatore, dello SRR e del WGSR. Potenza termica al bruciatore  $2.7 \text{ kW}_{th}$ .

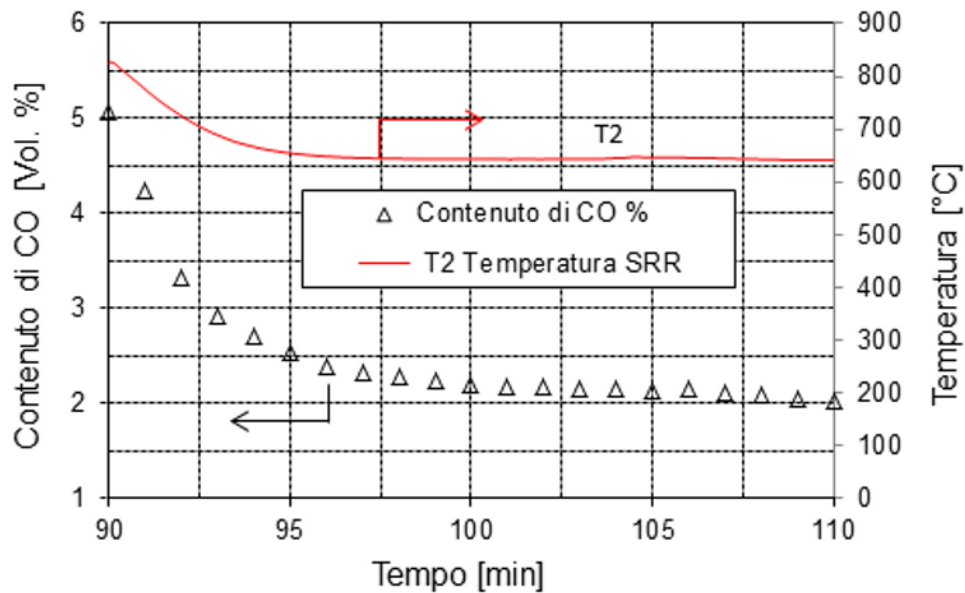


Figura 38. Variazione del contenuto di CO nel reformato e andamento della temperatura nello SRR dopo l'immissione dei reagenti nell'unità di conversione del combustibile.

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

---

La Figura 38 mostra la variazione della concentrazione di CO nel gas reformato misurata dopo l'immissione dei reagenti. Il contenuto di CO si stabilizza a un valore pari a circa 2% 10 minuti dopo l'immissione dei reagenti. La variazione del contenuto di CO nel combustibile segue un andamento simile al profilo di temperatura del reattore di SRR. Si osserva quindi che, nel computo del tempo di avviamento del sistema, il periodo necessario alla stabilizzazione delle prestazioni non è trascurabile. Nei test effettuati operando alla massima potenza termica del bruciatore ( $3 \text{ kW}_{\text{th}}$ ), il tempo di riscaldamento del reattore di SRR scende a 87 minuti. Operare quindi alla massima potenza termica non incide significativamente sui tempi di avvio del sistema e non risulta quindi conveniente dal punto di vista energetico. Si conclude quindi che, come previsto, per la configurazione analizzata, i tempi di avvio del sistema sono incompatibili ad applicazioni in cui la disponibilità di potenze elettrica deve essere nell'ordine di secondi o minuti.

## 5.6. ANALISI DEL FUNZIONAMENTO IN CONDIZIONI STAZIONARE

### 5.6.1. INFLUENZA DEL RAPPORTO S/C SUL CONTENUTO DI CO DEL GAS REFORMATO

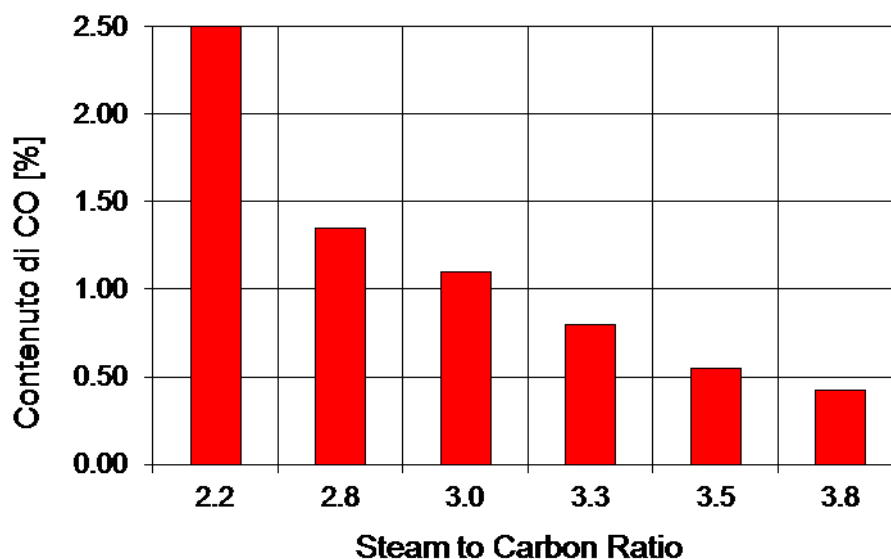
Per un'unità di conversione del combustibile basata sullo *steam reforming* il rapporto S/C determina in modo importante il contenuto di CO nel reformato [30]. Con lo scopo di studiare l'influenza del rapporto S/C sul contenuto di CO, l'unità di conversione è stata alimentata con una portata d'acqua variabile mantenendo costante la portata di combustibile. Nel caso considerato la portata di combustibile è di 1.79 slpm. I rapporti *steam to carbon* analizzati sono: S/C = 2.2, S/C = 2.8, S/C = 3.0, S/C = 3.3, S/C = 3.5, S/C = 3.8.

La Figura 39 mostra la concentrazione di CO nel reformato in funzione del rapporto *steam to carbon*: per rapporti S/C pari o superiori a 2.8 il contenuto di CO è inferiore all'1.5%. E' interessante osservare che, secondo l'analisi descritta al paragrafo 4.6.1, le prestazioni della cella sono ugualmente influenzate per valori di CO inferiori a 1.5%. Considerando che aumentare il rapporto S/C implica un consumo energetico maggiore (i.e. maggior quantità d'acqua da evaporare) si può concludere che, nel caso considerato, operare a rapporti S/C superiori a 3 risulta energeticamente sconsigliato.

E' inoltre possibile confrontare le specifiche del produttore inerenti al contenuto di CO nel reformato.



## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica



**Figura 39. Concentrazione di CO nel reformato secco a diverse portate d'acqua.**

Secondo i dati dichiarati per  $S/C = 3.5$  il contenuto di CO è minore dell'1% (vedi Tabella 4 paragrafo 2.2.1). Nel caso considerato per  $S/C = 3.5$  il contenuto di CO è pari a 0.55%.

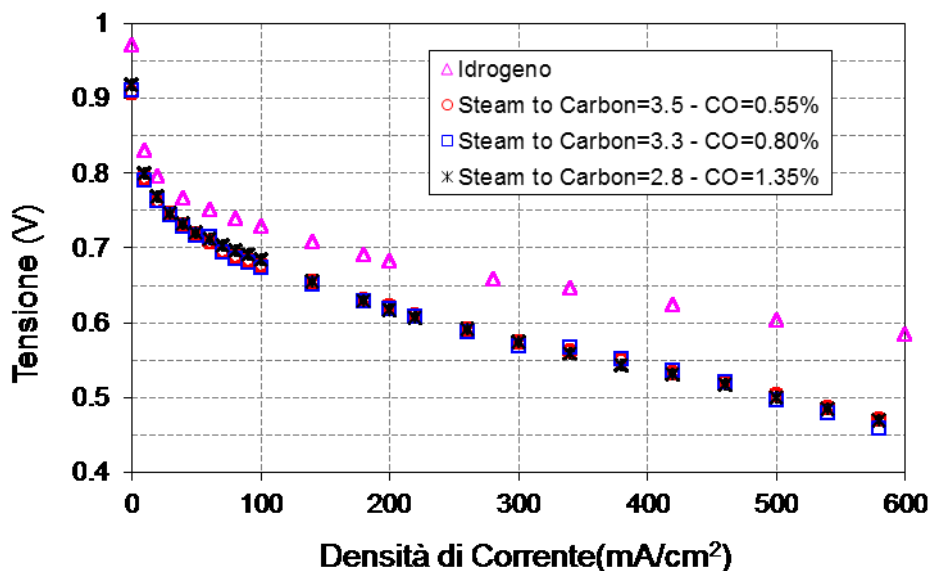
#### 5.6.2. PRESTAZIONI DELLA CELLA A COMBUSTIBILE

La Figura 40 mostra le curve di polarizzazione misurate su una singola cella operando l'unità di conversione del combustibile ai seguenti rapporti S/C:

- $S/C = 3.5$  corrispondente a un contenuto di CO nel reformato secco pari a 0.55%;
- $S/C = 3.3$  corrispondente a un contenuto di CO nel reformato secco pari a 0.80%;
- $S/C = 2.8$  corrispondente a un contenuto di CO nel reformato secco pari a 1.35%.

Nella stessa figura è inclusa la curva di polarizzazione riferita all'idrogeno. La temperatura della cella è di 160 °C. Come si può osservare, le curve ottenute a diversi rapporti S/C sono sostanzialmente sovrapponibili.

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica



**Figura 40.** Curve di polarizzazione misurate operando l'unità di conversione del combustibile per rapporti S/C=2.8, S/C=3.3; S/C=3.5. Temperatura cella:160 °C.

Questa situazione è confrontabile con quella osservata in precedenza operando la cella con miscele di gas sintetiche (vedi paragrafo 4.6.1) per valori di CO minori di 1.5%.

## 5.7. VALUTAZIONE DELL'EFFICIENZA DEL SISTEMA

Per valutare sperimentalmente l'efficienza del sistema è necessario disporre di uno *stack* di celle di taglia idonea (1 kW<sub>el</sub>) e conoscere la composizione completa del gas reformato. Allo stato attuale, presso il Dipartimento sono in sviluppo diversi *stack* dalla potenza elettrica superiore ai 400 W mentre, per quanto riguarda la composizione del reformato, sono state effettuate alcune analisi con combustibili differenti rispetto a quello descritto in questo studio. Si è scelto quindi di utilizzare il modello di simulazione realizzato in precedenza per calcolare l'efficienza del sistema. Il modello è stato modificato in modo da essere alimentato con il GPL. Il modello ha permesso di effettuare un'analisi della sensibilità dell'efficienza elettrica del sistema al rapporto S/C e alla temperatura operativa della cella. La Tabella 13 riporta le condizioni operative considerate nel caso base. Nel caso base l'efficienza elettrica del sistema è pari a 25.6%.

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

**Tabella 13. Condizioni operative considerate nella simulazione di processo.**

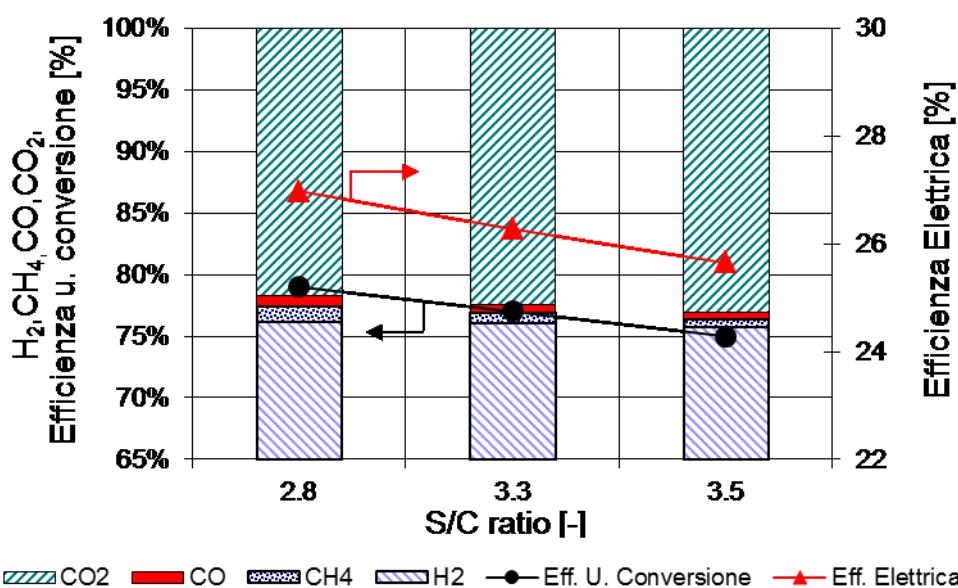
<b>Sistema di alimentazione e controllo</b>	
Portata d'aria alla cella	79 slpm
Potenza assorbita dal ventilatore dell'aria catodica	35 W
Potenza assorbita dal sistema di controllo	27 W
Portata d'acqua all'unità di conversione (S/C=3.5)	1 l/h
Potenza assorbita dalla pompa dell'acqua	4.5 W
Portata d'aria al ventilatore del bruciatore	45 slpm
Potenza assorbita dal ventilatore del bruciatore	29 W
Portata d'aria di raffreddamento dello stack	565 slpm
Potenza assorbita dal ventilatore di raffreddamento dello stack	45 W
<b>Unità di conversione</b>	
Portata di combustibile (GPL)	0.9 slpm
Potenza termica al bruciatore	1258 W
Portata di combustibile al reattore di steam reforming	1.79 slpm
Potenza termica al reattore di steam reforming	2513 W
Steam to carbon ratio, S/C	3.5
Efficienza dell'unità di conversione	75 %
Temperatura del bruciatore	850 °C
Temperatura del SRR	668 °C
Temperatura del WGSR	255 °C
<b>Cella a combustibile</b>	
Potenza generata	1105 W
Densità di corrente	491 mA/cm <sup>2</sup>
Rapporto stechiometrico al catodo	2
Rapporto stechiometrico all'anodo	1.2
Efficienza della cella a combustibile	33 %
<b>Potenza elettrica totale</b>	<b>963 Watt</b>
<b>Efficienza elettrica netta</b>	<b>25.6 %</b>

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

**5.7.1. EFFETTO DELLO *STEAM TO CARBON RATIO* SULL'EFFICIENZA**

L'influenza dello *steam to carbon ratio* sull'efficienza è stata valutata per tre valori di S/C: S/C=2.8, S/C=3.3 and S/C=3.5. Nelle stesse condizioni operative è stata valutata l'efficienza dell'unità di conversione. La Figura 41 mostra l'influenza del rapporto S/C sulla composizione del reformato e sull'efficienza elettrica dell'impianto. Per S/C= 2.8 il contenuto di CO è pari a 0.91%, per S/C = 3.3 il contenuto di CO è pari a 0.71% mentre per S/C=3.5 il contenuto di CO è pari a 0.54%. Questo valori sono confrontabili con quelli sperimentali precedentemente presentati nel paragrafo 5.6.1 e verificano le ipotesi fatte nella simulazione di processo. Poichè al diminuire del rapporto S/C deve essere usata meno energia per il riscaldamento dell'acqua di processo, l'efficienza elettrica del sistema incrementa al diminuire del rapporto S/C: per S/C=3.5 l'efficienza è pari a 25.6%, per S/C=3.3 l'efficienza è pari a 26.3% mentre per S/C=2.8 l'efficienza è pari a 27.0%. Passando da S/C=3.5 a S/C=2.8 l'incremento di efficienza è pari al 5%.

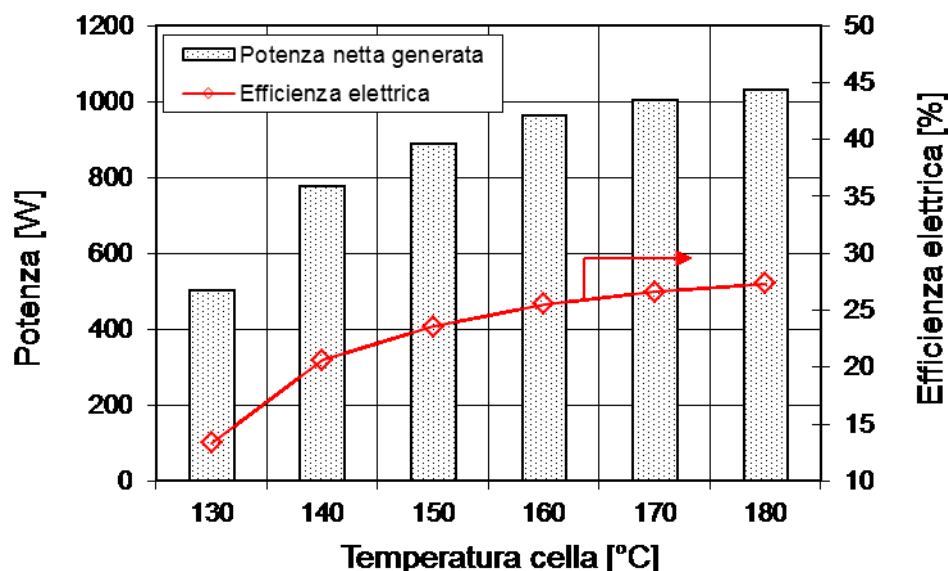
Essendo la variazione del contenuto di CO sotto alla soglia dell'1.5% le prestazioni della cella rimangono pressoché costanti. L'influenza sull'efficienza elettrica è quindi imputabile alla variazione di efficienza dell'unità di conversione del combustibile (vedi Figura 41).



**Figura 41. Influenza del rapporto S/C sul composizione del reformato e sull'efficienza elettrica dell'impianto. S/C=2.8, S/C=3.3, S/C=3.5.**

## Caratterizzazione di un impianto di generazione elettrica

## 5.7.2. EFFETTO DELLA TEMPERATURA OPERATIVA DELLA CELLA SULLA POTENZA GENERATA E SULL'EFFICIENZA



**Figura 42. Potenza elettrica fornita dal sistema ed efficienza elettrica ottenute a temperature della cella differenti.**

Come si è visto nel paragrafo 4.6.2, quando la cella viene alimentata con gas reformato, l'aumento della temperatura operativa può permettere di recuperare quasi completamente le prestazioni che si misurano operando con idrogeno puro. Risulta perciò interessante valutare l'effetto della temperatura operativa della cella sull'efficienza elettrica del sistema. La Figura 42 mostra la potenza elettrica e l'efficienza del sistema in funzione della temperatura operativa della cella. Incrementando la temperatura da 160 °C a 180 °C la potenza elettrica netta aumenta da 963 W a 1031 W mentre l'efficienza elettrica aumenta da 25.6% a 27.4% (+7%). Diminuendo la temperatura, la potenza generata e l'efficienza della cella diminuiscono significativamente. Operando a 130 °C la potenza elettrica generata è di 502 W e l'efficienza corrispondente è pari al 13%. Alle basse temperature la potenza elettrica diminuisce a causa della diminuzione di efficienza della cella e della maggior potenza assorbita dal ventilatore di raffreddamento.

## 5.8. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I dati raccolti in questa campagna di prove forniscono diverse indicazioni relative agli impianti costituiti da celle polimeriche HTPeM alimentate con GPL. L'analisi del transitorio di avviamento ha messo in evidenza le problematiche legate all'inerzia termica dell'unità di conversione. Queste possono essere trascurate, ad esempio, nelle applicazioni per cui non sono previste accensioni e spegnimenti frequenti, ma non nelle applicazioni in cui sia richiesta la ristabilizzazione immediata del carico. In questo caso l'utilizzo di un riscaldatore elettrico e l'accoppiamento del sistema con un sistema di accumulo energetico ausiliario potrebbe essere una soluzione per ridurre i tempi di avvio del sistema. Nel funzionamento in stazionario è stato possibile verificare che fluttuazioni del rapporto S/C, che possono avvenire durante i transitori del sistema, non interferiscono sulle prestazioni della cella. Variazioni significative del rapporto S/C, quindi, non influenzano in modo rilevante la potenza elettrica erogata dall'impianto ma influiscono sull'efficienza dell'unità di conversione e quindi sull'efficienza elettrica del sistema. L'incremento della temperatura operativa della cella da 160 °C a 180 °C favorisce un incremento dell'efficienza elettrica del 7%. Tuttavia questa condizione deve essere valutata tenendo conto dell'aumentato grado di degrado della cella.

---

## CONCLUSIONI

L'obiettivo della ricerca da cui trae spunto questa tesi è di approfondire lo studio dei generatori elettrici basati su celle a combustibile HTPEM con particolare riferimento agli impianti di micro generazione ad alta efficienza. Nella tesi viene affrontato lo studio teorico e condotta la caratterizzazione sperimentale di alcuni sistemi con la finalità di analizzare l'efficienza energetica degli impianti in relazione a diverse scelte nella configurazione degli stessi. L'analisi teorica si è concretizzata nella realizzazione di un modello di simulazione di processo di un impianto di generazione elettrica dalla taglia di 1 kW<sub>el</sub> alimentato a gas naturale. Il modello consente di eseguire l'analisi energetica del sistema. I risultati ottenuti hanno evidenziato, in particolare che, nel punto di funzionamento nominale:

- l'efficienza elettrica netta calcolata del sistema è pari al 26%;
- l'efficienza termica netta calcolata del sistema è pari al 52%.

E' stato possibile inoltre definire una relazione inedita che consente di valutare il contributo sull'efficienza dei principali componenti del sistema permettendo così di confrontare sistemi con caratteristiche intrinseche differenti.

L'attività sperimentale ha previsto:

a) la progettazione, realizzazione e caratterizzazione di una singola cella HTPEM. I risultati ottenuti dalla caratterizzazione indicano che:

- l'architettura della cella garantisce prestazioni in linea con lo stato dell'arte;
- operando con idrogeno, la temperatura operativa ottimale, in termini di compromesso tra prestazioni e deterioramento della MEA, è di 160 °C;
- operando a 160 °C, contenuti di CO nel combustibile fino all' 2% vol., causano una diminuzione di prestazioni tollerabile;
- l'incremento di temperatura da 160 °C a 180 °C permette di ristabilire la perdita di prestazioni misurata operando con contenuti di CO pari a 0.5% vol.;

## Conclusioni

---

b) la realizzazione e caratterizzazione di un impianto alimentato a GPL costituito da un'unità di conversione del combustibile basata sullo *steam reforming* e una singola cella HTPEM. I risultati ottenuti indicano che:

- variazioni significative del rapporto S/C non influenzano in modo rilevante le prestazioni della;
- l'incremento della temperatura operativa della cella da 160 °C a 180 °C favorisce un incremento di efficienza elettrica pari al 7%;
- l'inerzia termica dei reattori dell'unità di conversione condiziona notevolmente i tempi di avvio del sistema.

Nel complesso, i risultati ottenuti verificano, in termini di prestazioni, le potenzialità dei sistemi basati su celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura. La scarsa diffusione di dati sperimentali relativi a questi tipi di sistemi conferisce, inoltre, un valore aggiunto ai risultati presentati.

I valori delle efficienze calcolati sono paragonabili se non superiori a quelli dei sistemi basati su tecnologie più tradizionali e confrontabili con i rispettivi sistemi costituiti da celle a combustibile polimeriche a bassa temperatura. In particolare, rispetto a questi ultimi, si evidenziano i seguenti vantaggi:

- semplificazione dell'unità di conversione di combustibile;
- semplificazione del sistema di adduzione dei reagenti (umidificazione non necessaria);
- semplificazione del recupero termico.

La riduzione del numero di componenti dell'impianto (reattori di *water gas shift*, sistema di umidificazione etc..) comporta una riduzione dell'investimento iniziale, parametro critico per la diffusione commerciale su larga scala, e un potenziale aumento della sua affidabilità. Inoltre, la diminuzione dei componenti riduce la complessità del sistema di monitoraggio e controllo.

Concludendo, nell'ambito della generazione distribuita residenziale con l'impiego di un sistema di alimentazione costituito dalla rete di distribuzione del gas metano, lo sviluppo di celle a combustibile HTPEM risulta di notevole interesse in relazione ai vantaggi ottenibili in termini di efficienza, ridotto impatto ambientale e potenziale impiego su larga scala.



---

## Acronimi

AFC	Alkaline Fuel Cells
AFCs	Alkaline Fuel Cells
APU	Auxiliary Power Unit
BOP	Balance of Plant
CHP	Combined Heat and Power
DAQ	Data AcQuisition
GPL	Gas di Petrolio Liquefatto
HTPEM	High Temperature PEM
HTPEMFC	High Temperature PEM Fuel Cells
IEA	International Energy Agency
LHV	Lower Heating Value
LTPEM	High Temperature PEM
LTPEMFC	Low Temperature PEM Fuel Cells
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells
MEA	Membrane Electrode Assembly
NG	Natural Gas
OCV	Open Circuit Voltage
PAFCs	Phosphoric Acid Fuel Cells
PEM	Proton Exchange Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cells
PID	Proportional Integral Derivative (Controller)

## Acronimi

---

S/C	Steam to Carbon Ratio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells
SR	Steam Reforming
SRR	Steam Reforming Reactor
WEO	World Energy Outlook
WGS	Water Gas Shift
WGSR	Water Gas Shift Reactor

---

## Simbologia

$E^0(T, P)$	Tensione di Nernst
$E_{cell}$	Tensione della cella
$a_{H_2}$	Attività termodinamica dell'idrogeno
$a_{H_2O}$	Attività termodinamica dell'acqua
$a_{O_2}$	Attività termodinamica dell'ossigeno
$\alpha_c$	Coefficiente di trasferimento di carica del catodo
$\eta_{a,a}$	Perdite per attivazione all'anodo
$\eta_{a,c}$	Perdite per attivazione al catodo
$\eta_{m,a}$	Perdite per concentrazione all'anodo
$\eta_{m,c}$	Perdite per concentrazione al catodo
$\eta_r$	Perdite ohmiche
$\eta_x$	Perdite per cross over e correnti parassite
$\lambda_a$	Rapporto stechiometrico all'anodo
$\lambda_b$	Rapporto aria / combustibile del bruciatore
$\lambda_c$	Rapporto stechiometrico al catodo
F	Costante di Faraday
R	Costante universale dei gas
T	Temperatura
n	Numero di elettroni scambiati nella reazione

---

## Bibliografia

1. Fuel Cell Today, “*The Fuel Cell Today Industry Review 2011*”, available online at <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/industry-review/2011/the-industry-review-2011>;
2. Y. Wang, K. S. Chen, et all. , “*A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications, and Needs on Fundamental Research*”, Applied Energy, vol. 88, pp. 981–1007, 2011;
3. A. Veziroglu, R. Macario, “*Fuel Cell Vehicles: State Of the Art with Economic and Environmental Concerns*”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, pp. 25-43, 2011;
4. A. Yamamoto, “*Activities toward Commercialization of Fuel Cell/Hydrogen Technology in Japan*”. Presented at Fuel Cell Seminar & Exposition. 2008. Phoenix, Arizona. URL: <http://tinyurl.com/mz3rov>;
5. Osaka Gas. “*ENE-FARM Product Information*” 2009 [cited July 2009]; URL: <http://www.ene-farm.info/en/products/>;
6. Tokyo Gas Co., Ltd. Panasonic Corporation, “Tokyo Gas and Panasonic to Launch New Improved “Ene-Farm” Home Fuel Cell with World-Highest Generation Efficiency at More Affordable Price”, February 9, 2011. URL: <http://panasonic.net/ha/e/FC/index.htm>;
7. Fuel Cell Today, “*The Fuel Cell Today Industry Review 2011*”, fuel Cell Today, Fuel Cell Today, Gate 2, HQ Building, Orchard Road, Royston, Herts SG8 5HE, UK [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com);
8. Kogas, “*Initial Stage of Commercialization of Residential Fuel Cells in Korea*”, dissemination for Green Home distribution Plan, Kogas presentation, 2011;

## Bibliografia

9. S. Ramesohl, “*The German NIP lighthouse project callux Field Test of Residential Fuel Cells*”, presentation at the 4<sup>th</sup> IPHE Workshop – Stationary FC Tokyo, 1 March 2011, 2011;
10. H. Takami, “*Development of fuel cell at JX*”, presentation at DOE Hydrogen and Fuel Cell Technical Advisory Committee Arlington, VA, Feb. 2011;
11. J. Zhang, et. al., “*High temperature PEM fuel cells*”, Journal of Power Sources, vol. 160, pp. 872-891, 2006;
12. Q. Li, et al., “*High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells*”, Progress in Polymer Science, vol. 34(5), 2009;
13. J. L. Jespersen, E. Schaltz, S. K. Kaer, “*Electrochemical characterization of a polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane unit cell*”, Journal of Power Sources, vol. 191(2), pp. 289-296, 2009;
14. R. Taccani, et al., 2009, “*Performance Analysis of a HT PEM Fuel Cell*”, Proceedings of the 3rd European Fuel Cell technology & Applications EFC09, Rome, Italy, pp. 85-86;
15. J. Scholta, M. Messerschmidt, L. Jorissen, Ch. Hartnig, “*Externally cooled high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stack*”, Journal of Power Sources, vol. 190(1), pp. 83-85, 2009;
16. U. Etim, “*Testing and Evaluation of a High Temperature PBI Membrane Based PEM Fuel Cell*”, ECS Trans., 17(1), pp. 277-284, 2009;
17. BASF, “*Celtec®-P 1000 Membrane Electrode Assembly*”, Technical Information Brochure, BASF Fuel Cell GmbH, Industriepark Höchst, D-65926, Frankfurt Germany, 2007;
18. Serenergy official website: [www.serenergy.com](http://www.serenergy.com);
19. J. Zhang, PEM “*Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*”, Springer-Verlag London Ltd, Guildford, Surrey, U.K., 2008;

## Bibliografia

---

20. J. J. Baschuk, X. Li, “*Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells*”, International Journal of Energy Research, vol. 25(8), pp. 695-713, 2001;
21. F. Barbir, S. Yazici, “*Status and development of PEM fuel cell technology*”, International Journal of Energy Research, vol. 32(5), pp. 369-378, 2008;
22. D. Modestov, et al., “*Degradation of high temperature MEA with PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane in a life test*”, Electrochimica Acta, vol. 54(27), pp. 7121-7127, 2009;
23. H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, and B. Yi, “*500 h Continuous aging life test on PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> high-temperature PEMFC*”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 31, pp. 1855-1862, 2006;
24. J. Hu, et al, “*Performance degradation studies on PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis*”, Electrochimica Acta, vol. 52(2), pp. 394-401, 2006;
25. BASF “*Celtec P-1000 Membrane Electrode Assembly, Technical Brochure*”, BASF Fuel Cell GmbH Industriepark Höchst D-65926 Frankfurt, Germany;
26. S. Yu, L. Xiao. B. C. Benicewicz, “*Durability Studies of PBI-based High Temperature PEMFCs*”, Fuel Cells, vol. 8(3-4), pp. 165-174, 2008;
27. T.J. Schmidt and J. Baurmeister, “*Properties of high-temperature PEFC Celtec-P 1000 MEAs in start/stop operation mode*”, Journal of Power Sources, vol. 176, pp. 428-434, 2008;
28. Z. Qi, S. Buelte, “*Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fuel cells*”, Journal of Power Sources, vol. 161(2), pp. 1126-1132, 2006;
29. P. Moçotéguy, “*Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications*”, Fuel Cells, vol. 10(2), pp. 299-311, 2010;

## Bibliografia

30. K. Gunther, 2008, "*Fuel Processing for Fuels Cells*", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 17, Chap. 3;
31. Y-S Seo; A. Shirley; S. T. Kolaczkowsky: "*Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*", Journal of Power sources, 108 (2002) 213-225;
32. C. A. Callaghan, "*Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A Microkinetic and Graph Theoretic Approach*", a dissertation for the fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering, Worcester, Massachusetts, 2006;
33. Korsgaard, A. R., Nielsen, M. P., Kaer, S. K., 2008, "*Part One: A Novel Model Of HTPeM-Based Micro-Combined Heat And Power Fuel Cell System*", International Journal of Hydrogen Energy", 33, pp. 1909-1920;
34. A. Arsalis, M. P. Nielsen, S. K. Kær, "*Modeling And Parametric Study Of A 1 Kwe HT-PEMFC-Based Residential Micro-Chp System*", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 5010 -5020, 2011;
35. D. Chrenko, S. Lecoq, E. Herail, D. Hissel, 2010, "*Static And Dynamic Modeling Of A Diesel Fed Fuel Cell Power Supply*", International Journal of Hydrogen Energy, 35, pp. 1377-1389;
36. WSFloX Reformer, 2008, "*Compact C1, technical datasheet*", WS Reformer GmbH, Dornierstraße 14, D-71272 Renningen, Germany;
37. BASF, "*Celtec®-P 1000 Membrane Electrode Assembly*", Technical Information Brochure, BASF Fuel Cell GmbH, Industriepark Höchst, D-65926, Frankfurt Germany, 2007;
38. O. Shamardina, A. Chertovich, A. A. Kulikovskiy, A. R. Khokhlov, "*A Simple Model Of A High Temperature Pem Fuel Cell*". International Journal of Hydrogen Energy Vol. 35, Issue: 18, pp. 9954-9962, 2010;

## Bibliografia

39. A. A. Kulikovsky, H. F.Oetjen, C h. Wannek, “*A Simple And Accurate Method For High-Temperature PEM Fuel Cell Characterization*”, Fuel Cells, No. 0, pp. 1–6, 2010;
40. D. Cheddie, N. Munroe, “*Mathematical Model Of A Pemfc Using A Pbi Membrane*”, Journal of Energy Conversion and Management, Vol. 47 pp. 1490–1504, 2006;
41. D. Cheddie, N. Munroe, “*Parametric Model Of An Intermediate Temperature PEMFC*”, Journal of Power Sources, Vol. 156, pp. 414–423, 2006;
42. C. Siegel, G. Bandlamudi, A. Heinzl, “*Systematic Characterization Of A Pbi/H3po4 Sol–Gel Membrane—Modeling And Simulation*”, Journal of Power Sources, Vol. 196, Issue 5, pp. 2735–2749, 2011;
43. Scott, K., Pilditch, S., Mamlouk, M., “*Modelling And Experimental Validation Of A High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell*”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 37, Issue 11, pp. 1245–1259, 2007;
44. J. Peng, S. J. Lee, “*Numerical Simulation Of Proton Exchange Membrane Fuel Cells At High Operating Temperature*”, Journal of Power Sources, Vol. 162 , pp. 1182–1191, 2006.
45. K. Jiao, X. Li, et all., “*A Three-Dimensional Non-Isothermal Model Of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells With Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes*”, Fuel Cells, Vol. 10, pp. 351–362, 2010;
46. K. Scott, S. Pilditch, M. Mamlouk, “*Modelling And Experimental Validation Of A High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell*”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 37, pp.1245–1259, 2007;
47. A. R. Korsgaard, M. P. Nielsen, “*Modeling of CO Influence in PBI Electrolyte PEM Fuel Cells*”, Proceedings of FUELCELL2006 4th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering And Technology, June 19-21, 2006, Irvine, CA;



## Bibliografia

48. A. R. Korsgaard, R. Refshauge, et al., “*Experimental Characterization and Modeling of Commercial Polybenzimidazole Based Mea Performance*”, Journal of Power Sources, Vol. 162, pp. 239–245, 2006;
49. M. M. Mench, “*Fuel Cell Engines*”, John Wiley & Sons, Inc, ISBN 978-0-471-68958-4;
50. T. E Springer, et al., “*Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed: Effects of CO, H<sub>2</sub> Dilution, and High Fuel Utilization*”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, Issue 1, pp. 11-23, 2001;
51. Ametek, “4.5" (114mm) BLDC LowVoltage Blower”, technical data sheet, Ametek technical and industrial products, 27 Lake Street, Kent OH 44240 USA;
52. N. Zuliani, R. Taccani, “*Micro Cogeneration System Based on HTPEM Fuel Cell Fuelled with Natural Gas: Performance Analysis*”, Proceedings of the International Conference on Applied Energy ICAE2011, May 15-17, 2011, Perugia, Italy. ISBN: 9788890584305;
53. A. Arsalis, M. P. Nielsen, S. K. Kær, “*Modeling and Off-Design Performance of a 1 kW<sub>e</sub> HT-PEMFC (High Temperature-Proton Exchange Membrane Fuel Cell) Based Residential Micro-CHP (Combined-Heat-And-Power) System for Danish Single-Family Households*”, Energy , Vol. 36, Issue 2, pp. 993-1002, 2011;
54. A. Heinzl, J. Roes, H. Brandt, “*Increasing the Electric Efficiency of a Fuel Cell System by Recirculating the Anodic Off Gas*”, Journal of Power Sources, vol. 145(2), pp.312-318, 2005;
55. De Melo Furtado J. G., Gatti G. C., Serra E. T., Anibal de Almeida S. C., “*Performance analysis of a 5 kW PEMFC with a natural gas reformer*”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, Issue 18, pp. 9990-9995, 2010;
56. Specifications of the household fuel cell (ENE FARM): Panasonic website. [http://panasonic.net/ha/e/FC/doc03\\_00.html](http://panasonic.net/ha/e/FC/doc03_00.html);

## Bibliografia

57. I. Staffell, “*Fuel cells for domestic heat and power: are they worth it?*”, A thesis submitted to The University of Birmingham for the degree of Doctor of Philosophy. 2009;
58. Baxi Innotech, *Gamma 1.0 Technical datasheet*, Baxi Innotech, Ausschläger Elbdeich 127, Hamburg, Germany, 20539 Hamburg, Germany;
59. Jens Oluf Jensen, Qingfeng Li, et al., “*High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing*”, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 32 pp. 1567 – 1571, 2007.
60. S. K. Das, A. Reis, K.J. Berry, “*Experimental Evaluation Of Co Poisoning On The Performance Of A High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell*”, Journal of Power Sources, Vol. 193, pp. 691–698, 2009;
61. S. J. Andreasen, J. L. Jespersen, et al., “*Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack using Electrochemical Impedance Spectroscopy*”, Fuel Cells, Vol 09, , Issue 4, pp. 463–473, 2009;
62. J. L. Jespersen, E. Schaltz, S. K. Kær, “*Electrochemical Characterization Of A Polybenzimidazole-Based High Temperature Proton Exchange Membrane Unit Cell*”, Journal of Power Sources Vol. 191, pp. 289–296, 2009;
63. Sigracet BPP Datasheet, Eisenhuth GmbH, 2004;
64. R. Taccani, N. Zuliani, “*Effect of Flow Field Design on Performances of High Temperature PEM Fuel Cells: Experimental Analysis*”, Accepted for publication in the International Journal of Hydrogen Energy;
65. [www.tti-test.com](http://www.tti-test.com);
66. R. Radu, N. Zuliani, R. Taccani, “*Sistema di Acquisizione e Controllo per Celle a Combustibile*”, proceedings of NIDays 2009 forum tecnologico sulla progettazione grafica, February 25, 2009, Milano, Italy;

## Bibliografia

67. M. Boaventura, A. Mendes, “*Activation Procedures Characterization Of Mea Based On Phosphoric Acid Doped Pbi Membranes*”, International Journal Of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 11649 e 11660, 2010;
68. T. Tingelo, J. K. Ihonen “*A Rapid Break-In Procedure For PBI Fuel Cells*”, International Journal Of Hydrogen Energy, Vol. 34, 6452–6456, 2009;
69. J. Lobat, P. Canizares, M. A. Rodrigo, J. J. Linares “*PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells Temperature effects on cell performance and catalyst stability*”, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 3910–3920, 2007;
70. S. Yu, L.Xiao, and B. C. Benicewicz, “*Durability Studies of PBI-based High Temperature PEMFCs*”, Fuel Cells, Vol. 08, , Issue 3–4, pp. 165–174, 2008;
71. X. Cheng, Z. Sh, N. Glass et all., “*A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*”, Journal of Power Sources, Vol. 165, pp. 739–756, 2007;
72. Q. Li, R. He, et all., “*The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200 °C*”, J. Electrochem. Soc., Volume 150, Issue 12, pp. A1599-A1605, 2003;
73. R. Radu, N. Zuliani, R. Taccani “*Design and Experimental Characterization of a High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack*”, J. Fuel Cell Sci. Technol. Volume 8, Issue 5, 051007, doi:10.1115/1.4003753, October 2011;
74. Plug Power, “*High Temperature Fuel Cell System for Residential micro CHP*”, Plug Power 968 Albany Schaker Road Latham, New York 12110;
75. M. Namazian, K. Lux, et all. “*Compact Reliable Robust (CORE) Power System for Auxiliary Power Applications*”, Proceedings of the 2009 Ground Vehicle Systems Engineering and Technology Symposium (GVSETS), 2009;

## Bibliografia

---

76. M. Namazian, K. Lux, et al., “*Fuel-Cell-Based Power and Cogeneration Systems Operating on JP-8 and Biofuels*”, Presentation at fuel Cell Seminar, November 3, 2011 Walt Disney World Swan And Dolphin Resort, Orlando, FL USA, 2011;
77. C. Pan, R. He 1, Q. Li \*, J. Oluf Jensen, et al., “*Integration Of High Temperature Pem Fuel Cells With A Methanol Reformer*”, Journal of Power Sources, Vol. 145, pp. 392–398, 2005;
78. Serenergy, “Mobile Battery Charger H3-350”, Datasheet, [www.serenergy.com](http://www.serenergy.com);
79. R. Radu, R. Taccani, N. Zuliani, “*Utilizzo di un Reformer per l’Alimentazione di una Cella a Combustibile: Analisi del Sistema di Controllo*”, proceedings of NIDays 2011 forum tecnologico sulla progettazione grafica, February 23, 2011, Milano, Italy.